

SÉRIE A, N° 1127

N° D'ORDRE :

1980

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

P. BOVIS

1^{re} THÈSE. — LES LARGES BANDES D'ABSORPTION CONTINUE
CHEZ LES HALOGÈNES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 2^e Février 1928 devant la Commission d'examen.

MM. A. COTTON..... *Président.*

C. FABRY..... } *Examineurs.*

R. LESPIEAU..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1928



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 1127

N° D'ORDRE :

1980

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

P. BOVIS

1^{re} THÈSE. — LES LARGES BANDES D'ABSORPTION CONTINUE
CHEZ LES HALOGÈNES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le ⁹ Février 1928 devant la Commission d'examen.

MM. A. COTTON..... *Président.*

C. FABRY..... } *Examineurs*

R. LESPIEAU..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1928

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... CH. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires.. P. APPELL, M. MOLLIARD.

<i>Profess. honoraires</i> ..	P. PUISEUX. V. BOUSSINESQ. A. JOANNIS. H. LE CHATELIER.	H. LEBESGUE. A. FERNBACH. A. LEDUC. G. SAGNAC.
-------------------------------	--	---

<i>Professeurs</i>	EMILE PICARD..... Analyse supér. et algèbre supérieure. G. KOENIGS..... Mécanique physique et expérimentale. E. GOURSAT..... Calcul différentiel et calcul intégral. P. JANET..... Electrotechnique générale. F. WALLERANT... Minéralogie. H. ANDOYER..... Astronomie. P. PAINLEVÉ..... Mécanique anal. et mécanique céleste. E. HAUG..... Géologie. GABRIEL BERTRAND Chimie biologique. M ^{me} P. CURIE..... Physique générale et radioactivité. M. CAULLERY..... Zoologie (Evolution des êtres organisés) C. CHABRIE..... Chimie appliquée. G. URBAIN..... Chimie minérale. EMILE BOREL..... Calcul des probabilités et phys. mathém. L. MARCHIS..... Aviation. JEAN PERRIN..... Chimie physique. RÉMY PERRIER... Zoologie (Enseignement P. C. N.). H. ABRAHAM..... Physique. M. MOLLIARD..... Physiologie végétale. E. CARTAN..... Géométrie supérieure. L. LAPICQUE..... Physiologie générale. E. VESSIOT..... Théorie des fonct. et th. des transf. A. COTTON..... Physique générale. J. DRACH..... Application de l'analyse à la géométrie. CHARLES FABRY... Physique. CHARLES PÉREZ... Zoologie. LÉON BERTRAND... Géologie appliquée et géolog. régionale. R. LESPIEAU..... Théories chimiques. E. RABAUD..... Biologie expérimentale. P. PORTIER..... Physiologie comparée. E. BLAISE..... Chimie organique. P.-A. DANGEARD.. Botanique. P. MONTEL..... Mécanique rationnelle. P. WINTREBERT.. Anatomie et histologie comparées. O. DUBOSCO..... Biologie maritime. G. JULIA..... Mathématiques générales. A. JOB..... Chimie générale. A. MAILHE..... Etude des combustibles. L. LUTAUD..... Géographie physique. EUGÈNE BLOCH... Physique théorique et phys. céleste. H. VILLAT..... Mécanique des fluides et applications. N. CH. JACOB..... Géologie.	E. DARMOIS..... Physique. G. BRUHAT..... Physique. H. MOUTON..... Chimie physique. L. JOLEAUD..... Paléontologie. M. JAVILLIER..... Chimie biologique. A. DUFOUR..... Physique (P. C. N.). F. PICARD..... Zoologie (Evolution des êtres organisés). ROBERT-LÉVY..... Zoologie. L. DUNOYER..... Optique appliquée. A. GUILLIERMOND. Botanique (P. C. N.). A. DEBIERNE..... Radioactivité.
--------------------------	---	--

Secrétaire..... DANIEL TOMBECK.

A MA FEMME

A Monsieur H. BUISSON

Professeur à la Faculté des Sciences de Marseille

Hommage respectueux et reconnaissant

LES LARGES BANDES D'ABSORPTION CONTINUE CHEZ LES HALOGÈNES

Par P. BOVIS

INTRODUCTION

Les spectres d'absorption des corps n'ont pas été l'objet de mesures aussi nombreuses que les spectres d'émission. Si les observations qualitatives sur la transmission des radiations sont abondantes, les déterminations quantitatives soigneusement obtenues sont peu fréquentes.

Ce sont plus spécialement les lois sur la répartition des raies et des bandes dans le spectre qui ont retenu l'attention, la mesure même de l'opacité étant plus rarement tentée.

Il m'a semblé que l'étude quantitative de l'absorption de la lumière par un corps aussi simple que possible pourrait être fertile en renseignements, si l'on faisait, en particulier, varier l'état d'agrégation de la substance absorbante. J'ai été tout naturellement conduit à entreprendre l'étude comparée de l'opacité du brome sous divers états physiques. J'ai eu l'occasion, en effet, de m'occuper de la préparation industrielle de ce métalloïde sur lequel j'ai pu me documenter ; d'autre part, on connaissait déjà très bien le spectre de sa vapeur ; enfin, la place moyenne occupée par le brome dans la première famille des métalloïdes, permettait de supposer que les conclusions tirées de l'étude des propriétés absorbantes du brome intéresseraient d'une façon générale la transparence de tous les halogènes.

Je ne me suis occupé que des larges régions d'absorption continue qui sont communes aux états solide, liquide, gazeux et aux solutions.

Mes mesures spectrophotométriques concernent :

1° La transparence de certaines solutions salines colorées dont quelques-unes m'ont servi d'étalons photométriques pour la mesure de l'absorption du brome.

2° L'opacité du brome liquide à la température ordinaire dans les régions spectrales visible et ultra-violet.

3° Les variations du spectre d'absorption du brome liquide en fonction de la température.

4° Les propriétés absorbantes des solutions de brome dans l'eau, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'alcool, le tétrachlorure de carbone.

J'ai pu, enfin, procéder à la mesure d'une large bande ultra-violet que possède l'iode solide et faire, sur ce métal-loïde, une étude de pléochroïsme qui ne doit pas être sans lien avec des propriétés analogues que l'on rencontrerait probablement chez les autres halogènes solides.

Je résume dans la première partie de ce travail l'état général de nos connaissances expérimentales sur les larges régions d'absorption continue de la lumière, plus spécialement en ce qui concerne les halogènes.

Dans la deuxième partie, je décris le dispositif expérimental dont j'ai fait usage au cours de mes recherches.

Dans la troisième partie figurent les résultats des observations.

J'expose, dans la quatrième partie, dans quelle mesure les théories de l'absorption s'accordent avec les résultats obtenus.

Ces recherches ont été entreprises au Laboratoire de physique de la Faculté des Sciences de Marseille, M. Buisson a bien voulu m'accueillir cordialement et me témoigner pendant plus de quatre ans de travail directement exécuté sous sa haute direction, une bienveillance dont j'apprécie depuis

longtemps la faveur. Qu'il me soit permis de lui adresser ici l'expression de ma plus vive gratitude. Il fallait, je ne l'oublie pas, une sympathie bien exceptionnelle pour me permettre de manipuler, parmi les appareils délicats d'un laboratoire de physique, une substance aussi corrosive que le brome.

M. Fabry a bien voulu s'intéresser à mes recherches et me prodiguer ses encouragements. Je suis heureux de lui exprimer, avec mes sentiments de profonde reconnaissance, l'hommage de ma respectueuse affection.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTAT GÉNÉRAL DE NOS CONNAISSANCES EXPÉRIMENTALES SUR LES LARGES RÉGIONS D'ABSORPTION CONTINUE

CHAPITRE PREMIER

Les définitions.

A) **Grandeurs caractérisant l'absorption.** — Lorsqu'une radiation électromagnétique, définie par sa longueur d'onde λ dans le vide, pénètre dans un milieu absorbant, l'intensité J_0 de la radiation se trouve réduite à la valeur J_1 au bout d'un parcours de longueur l . Il existe, entre J_0 et J_1 , la relation exponentielle :

$$J_1 = J_0 e^{-Kl}.$$

La constante K s'appelle coefficient d'absorption de la substance pour la radiation λ .

Cette loi paraît si intuitive qu'elle n'a pas été soumise à des vérifications expérimentales très nombreuses. Deux propositions sont en réalité résumées par l'égalité précédente :

1^o Pour une épaisseur constante l , le coefficient K est indépendant de l'intensité J_0 de la radiation incidente. La confirmation de cette loi résulte d'expériences assez imparfaites exécutées par Bunsen et Roscoe (1).

2^o Pour des épaisseurs variables l'intensité est réduite

d'une manière exponentielle. Une vérification très précise de cette loi a été faite par Halban et Siedentopf (2) qui ont étudié la propagation d'un faisceau de longueur d'onde $0\ \mu\ 366$ à travers une solution de chromate de potassium.

Le rapport $\frac{J_0}{J_1}$ s'appelle opacité de la couche absorbante d'épaisseur l . On désigne sous le nom de densité optique Δ de la couche absorbante d'épaisseur l le logarithme vulgaire de l'opacité. Cette grandeur s'introduit commodément dans les calculs concernant l'absorption de la lumière. Cela tient à ce que la densité optique est proportionnelle à l'épaisseur de matière absorbante.

Dans les calculs relatifs aux théories électro-magnétiques de l'absorption, on fait usage d'un coefficient χ , appelé indice d'absorption, défini par l'égalité :

$$J_1 = J_0 e^{-\frac{4\pi\chi}{\lambda} l}.$$

On voit que l'indice est proportionnel au coefficient d'absorption K :

$$\chi = K \frac{\lambda}{4\pi}.$$

Pendant la traversée du milieu absorbant, l'intensité de la radiation est réduite dans le rapport $e^{-4\pi\chi}$ après un parcours de longueur λ (λ représentant la longueur d'onde dans le vide et non pas dans la substance traversée).

Quelques auteurs utilisent le coefficient d'extinction ε défini par la relation :

$$J_1 = J_0 10^{-\varepsilon l}.$$

ε est l'inverse de l'épaisseur qui affaiblit au dixième l'intensité du faisceau pénétrant dans la substance.

Les divers coefficients qui précèdent sont liés les uns aux

autres par les relations suivantes dont nous ferons un fréquent usage :

$$\left\{ \begin{array}{l} K = 2,302 \frac{\Delta}{l} \\ \varepsilon = \frac{\Delta}{l} \\ \chi = \frac{2,302 \lambda}{4\pi} \frac{\Delta}{l} . \end{array} \right.$$

B) Courbe d'absorption. Définition de la largeur. Le graphique obtenu en portant, en abscisses, la longueur d'onde λ (ou quelquefois la fréquence) et, en ordonnées, le coefficient K précédent, constitue la courbe d'absorption qui définit avec précision le spectre d'absorption de la lumière.

On distingue comme on sait :

1^o Le spectre de raies, chaque raie occupant un intervalle spectral très petit, de l'ordre du centième d'angström.

2^o Le spectre de bandes, dont les bandes, observées avec un appareil dispersif à pouvoir de résolution suffisant, se résolvent en un grand nombre de raies juxtaposées.

3^o Le spectre continu, constitué par de larges bandes où, sur un intervalle spectral pouvant intéresser quelques centaines d'angströms, l'opacité varie d'une manière continue.

Pour les larges régions d'absorption continue, comme pour les raies, la largeur est définie par la différence des longueurs d'onde relatives aux points où le coefficient d'absorption a une valeur moitié du coefficient maximum.

(C) Production et caractère distinctif des larges bandes d'absorption continue. — On observe de larges régions d'absorption continue dans les spectres des corps à l'état gazeux, liquide, solide ou en solution.

Presque sans exception, dans les spectres des corps gazeux, les larges bandes continues figurent dans l'ultra-violet, quelquefois dans l'ultra-violet très lointain comme il arrive par exemple pour les spectres continus d'absorption de CO , CO^2 ,

CH^4 qui intéressent la région de Schumann, inférieure à 1800 angströms. On rencontre même des bandes continues dans le domaine de Röntgen. Elles méritent de former une classe à part car elles ne paraissent pas liées à l'état moléculaire. Holweck a montré qu'un mélange $2\text{CO} + \text{O}^2$ présente la même opacité que 2CO^2 ; un mélange $2\text{H}^2 + \text{O}^2$ absorbe comme H^2O .

La présence de larges régions continues dans le visible est assez rare pour les gaz usuels. C'est peut-être la raison pour laquelle les bandes continues n'ont été que depuis peu de temps l'objet de recherches quantitatives soignées.

Enfin, on observe encore des régions continues d'absorption dans le proche infra-rouge, mais il se produit ici un phénomène fréquent : les larges bandes sont résolubles en raies fines. Imes (3) constate qu'il en est ainsi pour les spectres des acides halogénés : la bande 3μ 465 de HCl se décompose en 38 raies fines. Sleator (4) mentionne une décomposition analogue pour la bande infra-rouge de la vapeur d'eau. Même si l'on ne parvient pas à mettre en évidence la structure fine des bandes infra-rouges, on observe fréquemment le dédoublement des sommets, exemples :

L'ammoniac, Schierkolk (5);

Le méthane, Cooley (6);

L'éther éthylique, Meyer et Bronck (7).

Un grand nombre de corps organiques étudiés par V. Henri.

En somme, d'une façon générale, à mesure que la fréquence de la lumière absorbée par les gaz diminue, les larges domaines d'absorption continue font place à des bandes, toujours continues mais de largeur moindre qui, finalement, à mesure qu'on s'avance vers l'infra-rouge, sont remplacées par des bandes à structure fine. Un exemple remarquable est fourni par le spectre d'absorption de l'ozone. Mais il s'en faut que les apparences soient toujours aussi nettes. En fait, le plus souvent, il y a superposition des raies,

des bandes cannelées et des bandes continues. Ainsi, dans les spectres des gaz SO^2 , CS^2 , COCl^2 , on observe de larges régions continues au milieu de bandes à structure fine, pouvant même se placer dans l'ultra-violet. Le brome en vapeur possède un spectre de raies s'étendant de $0\ \mu.500$ à $0\ \mu.800$ et qui empiète sur la bande continue comprise entre $0\ \mu.520$ et $0\ \mu.340$. La première raie d'absorption de la vapeur d'iode à 1050°C . occupe la longueur d'onde $2\ 062$ angströms. Son observation est gênée par la présence d'un large domaine d'absorption continue. Certaines observations assez récentes sembleraient démontrer que les larges régions continues ne sont pas toujours sans relations avec les séries de raies, ou avec les séries d'arêtes des spectres de bandes. Les raies d'une série, allant en se resserrant progressivement à mesure qu'on s'avance vers l'ultra-violet, se fondraient dans une région continue d'absorption. C'est ce que constate Holtsmark (8) pour la série principale de la vapeur de sodium. Il résulte également d'une étude de Vogt et Königsberger (8) que le maximum de l'absorption continue de la vapeur d'iode, pour la large région située dans le visible, a lieu pour la radiation $5\ 060$ angströms; or, d'après les recherches de Kilching (10) les arêtes des bandes d'absorption de la vapeur d'iode sont ordonnables en séries de type $\nu = A + Bm^2 + Cm^4$ et ces têtes convergent vers la longueur d'onde $5\ 057$ angströms égale, aux erreurs d'expérience près, à la longueur d'onde du maximum de l'absorption sélective. Il convient d'ailleurs de remarquer que si l'on chauffe à 600° la vapeur d'iode, on provoque une dissociation de la molécule et, de même que l'aspect du spectre de bandes devient moins accusé, l'absorption continue faiblit. Le spectre de bandes et l'absorption sélective paraissent liés à l'état moléculaire.

Lorsque les corps sont à l'état solide, liquide ou en solution, leur spectre visible et ultra-violet est exclusivement constitué par de larges bandes d'absorption continue sans

aucune raie fine. Ce n'est que dans l'infra-rouge que l'on observe quelques raies.

On pourrait être tenté de supposer que toute bande continue n'est que provisoirement non résolue. Les progrès de la technique démontreront tôt ou tard sa structure fine. Mais il existe un critérium qui permet de définir les véritables bandes d'absorption continue. Leur propriété caractéristique a été mise en évidence par les travaux de Ribaud (11) sur la transparence de la vapeur de brome : tandis que la théorie cinétique permet de calculer, d'une manière satisfaisante, la largeur d'une raie d'absorption ainsi que la variation de cette largeur en fonction de la température, cette même théorie cinétique est complètement inapplicable à une région d'absorption continue. La largeur de celle-ci n'est pas influencée par les molécules voisines ; l'expérience montre, en effet, que cette largeur est indépendante de la pression, elle reste invariable même lorsque le gaz absorbant se trouve en présence d'un gaz étranger exerçant une pression élevée. On constate, enfin, que cette largeur ne varie pas proportionnellement à la racine carrée de la température absolue, ainsi que l'exigerait la théorie cinétique.

On rencontre, cependant, dans les spectres visibles ou ultra-violets des terres rares à l'état solide, ou en solution [Becquerel (12)], des bandes qui, malgré leur largeur, s'apparentent aux raies fines précisément parce que la théorie cinétique des gaz, étendue aux solides, leur est applicable ; elles présentent un effet Zeeman accentué et leur largeur est proportionnelle à la racine carrée de la température absolue.

Ainsi, bien que les apparences soient semblables, on est amené à classer en deux catégories les larges bandes des corps solides ou liquides ; les unes, échappant à la théorie cinétique, sont véritablement ce que nous appellerons les larges régions d'absorption continue ; les autres doivent être considérées comme provenant de la juxtaposition de raies fines élargies par l'état d'agréation du corps absor-

bant. Il en est ainsi, par exemple, pour la bande $0\mu.320$ du sulfure de carbone liquide remarquablement étudiée par Bruhat et Pauthenier (13) et que ces auteurs considèrent comme constituée par 5 bandes élémentaires.

Parmi les recherches comportant de nombreuses mesures soignées sur les larges bandes continues, non résolubles, des corps purs, citons :

« L'absorption ultra-violette de l'ozone par Fabry et Buisson (14).

« L'absorption continue de la vapeur de brome et de la vapeur de chlore par Ribaud (11).

« La transparence de l'iode gazeux par Königsberger et Vogt (1).

« Une abondante série de mesures sur l'opacité infra-rouge et ultra-violette de nombreuses substances organiques par V. Henri (15).

« La mesure de la bande ultra-violette du sulfure de carbone liquide par Bruhat et Pauthenier (13).

« L'opacité de l'indigo, de l'alizarine et de la dianilido-anthraquinone à l'état gazeux et à l'état solide par Königsberger et Küpferer (16).

« Le spectre d'absorption ultra-violet du gaz ammoniac par Landsberg et Predwoditcheff (17).

« Une série de mesures intéressant les corps organiques et exécutées au Laboratoire V. Henri à Zurich, telles par exemple :

« Les spectres d'absorption ultra-violets de l'aniline et des toluidines par Klingstedt (18).

« Les spectres d'absorption ultra-violets de quelques cétènes et de leurs dimères par Lardy (19).

CHAPITRE II

Les trois éléments caractéristiques d'une bande : Position. Largeur. Intensité.

La détermination complète d'une courbe d'absorption exige une technique délicate dont la mise au point n'est pas très ancienne. Ainsi s'explique que la littérature fourmille d'observations qualitatives d'intérêt souvent négligeable, alors que les mesures quantitatives sont rares et récentes.

L'aspect d'une courbe d'absorption représentant une bande unique continue est celui d'un graphique en cloche qui n'est pas symétrique par rapport à l'axe passant par le maximum d'absorption. Le côté abrupt de la courbe est presque toujours le côté des grandes longueurs d'onde. C'est un fait général que la théorie électro-magnétique classique explique. A mesure que la largeur de la bande diminue, la dissymétrie s'atténue et les bandes minces sont symétriques.

Parmi les divers éléments qui caractérisent la courbe en cloche précédente, il convient surtout de signaler : La longueur d'onde du maximum d'absorption, la valeur du coefficient d'absorption maximum, la largeur de la courbe. Ce sont trois grandeurs fondamentales.

A. Données expérimentales sur la répartition des larges bandes continues. — La première de ces trois grandeurs est évidemment la plus facile à déterminer. Elle a tenté les chercheurs préoccupés de fixer la loi de répartition des bandes dans le spectre.

On a tout d'abord essayé de rattacher la position du maximum d'absorption à certaines propriétés physiques de la substance absorbante. Il résulte d'une étude sur les spectres d'un certain nombre de métalloïdes transparents (C, P, Se, Cl, Br, I) poursuivie par Martens (20) que la longueur d'onde du maximum d'absorption dans l'ultra-violet est proportionnelle à la racine carrée du poids atomique des éléments, tandis qu'elle est sans relation simple avec la densité, le point de fusion ou le point d'ébullition. Cette conclusion paraît bien hasardeuse, car les maxima d'absorption dont fait usage l'auteur ne sont pas déterminés directement. Ils résultent de calculs théoriques sur le pouvoir dispersif des métalloïdes ou sur l'opacité de certaines solutions préparées avec ces mêmes métalloïdes.

L'examen comparé des larges régions continues que présentent les spectres d'absorption d'un grand nombre de substances organiques a permis, à V. Henri (15), de formuler la loi de répartition suivante :

Pour un même corps, les fréquences des maxima d'absorption des diverses bandes continues sont des multiples entiers d'une même fréquence infra-rouge.

Staudinger (21) observe que les longueurs d'onde des radiations absorbées sont d'autant plus grandes que l'état de saturation de la molécule absorbante est plus faible.

B. Données expérimentales sur la largeur des bandes continues. — Ribaud (22) indique que « la largeur d'une bande d'absorption, uniquement fonction de sa position dans le spectre, croît d'une façon continue, lorsqu'on passe de l'ultra-violet à l'infra-rouge, à peu près proportionnellement à la longueur d'onde du maximum d'absorption ».

Le facteur de proportionnalité $\frac{\text{largeur}}{\lambda_m}$ est en moyenne 0,17.

Le même auteur remarque que la largeur d'une bande d'absorption, à une température déterminée, ne paraît dépendre que de la position de la bande dans le spectre, et cela quel que soit le rapprochement des molécules, c'est-à-dire aussi bien pour un corps absorbant gazeux que pour un solide ou un liquide.

Mais V. Henri (15) constate que pour toutes les larges régions continues occupant la même position dans le spectre, la largeur est en raison inverse de la valeur du coefficient d'absorption moléculaire maximum. Cette loi, conforme aux théories électro-magnétiques, dans le cas où les bandes n'ont pas une largeur trop grande, est en contradiction avec la remarque précédente de Ribaud.

Dans ces théories électro-magnétiques, le mouvement d'un électron de masse m se trouve amorti, par suite de l'existence d'une force proportionnelle à la vitesse v de l'électron. Soit $mr v$ cette force, r s'appelle le coefficient d'amortissement, r est lié à la largeur de la bande et Ribaud indique que pour toutes les bandes ultra-violettes et visibles étudiées, les largeurs mesurées fournissent un coefficient d'amortissement r très sensiblement égal à la fréquence du maximum d'absorption.

Cette observation est encore inconciliable avec la remarque de V. Henri.

C. Données expérimentales sur l'intensité maximum de l'absorption continue. Les tentatives en vue de rattacher l'intensité de l'absorption aux propriétés physiques ont échoué jusqu'ici. V. Henri (23) a cherché, sans succès, à mettre en évidence un parallélisme entre l'opacité ultra-violette et les propriétés magnéto-optiques de la molécule absorbante, phénomènes qui, dans les idées modernes, sont dus à des actions électro-magnétiques sur les électrons. Le même auteur découvre une relation entre l'intensité de l'absorption ultra-violette et les propriétés chimiques : les

corps organiques qui sont le plus instables possèdent les bandes d'absorption ultra-violettes les plus intenses.

Il semble d'ailleurs bien que dans une série de corps organiques homologues l'opacité croît à mesure que la molécule se complique.

CHAPITRE III

Comment se modifient les larges bandes d'absorption continue d'une même substance.

Parmi les facteurs dont l'influence sur une bande d'absorption est prépondérante, il y a lieu de citer :

La température, l'état physique, la mise en solution de la substance absorbante.

A. Influence de la température. — Lorsque la température s'élève, sans toutefois qu'elle produise sur le corps dont on étudie l'absorption, des altérations graves telles que des changements d'état, une dissociation, une réaction chimique, on constate très généralement que la bande continue s'élargit, la valeur du maximum d'absorption diminue et ce maximum subit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. Cette loi qualitative me paraît expliquer les phénomènes souvent observés lorsqu'on fait usage d'une cuve absorbante dans des mesures photométriques. Si l'on travaille dans la région spectrale voisine du maximum d'opacité, une élévation de température diminue le coefficient d'absorption. Loin du maximum, on observe le phénomène inverse, car c'est alors l'élargissement qui est prépondérant. Dans la région spectrale intermédiaire, on peut observer d'abord une augmentation de l'absorption, puis une diminution, quand la température croît. C'est, par exemple, ce que constate Cabannes (24) en étudiant l'opacité d'une solution de chromate de potassium pour la radiation $0\ \mu\ 4358$ entre la température 15° et la température 55° . L'inversion se produit à 40° .

L'opacité de la glycérine pour la radiation $1\ m.\ 357$ pré-

the first of these is the fact that the
the second is the fact that the
the third is the fact that the

the fourth is the fact that the
the fifth is the fact that the
the sixth is the fact that the

the seventh is the fact that the
the eighth is the fact that the
the ninth is the fact that the
the tenth is the fact that the
the eleventh is the fact that the
the twelfth is the fact that the

the thirteenth is the fact that the
the fourteenth is the fact that the
the fifteenth is the fact that the
the sixteenth is the fact that the
the seventeenth is the fact that the
the eighteenth is the fact that the

the nineteenth is the fact that the
the twentieth is the fact that the
the twenty-first is the fact that the
the twenty-second is the fact that the
the twenty-third is the fact that the
the twenty-fourth is the fact that the
the twenty-fifth is the fact that the
the twenty-sixth is the fact that the
the twenty-seventh is the fact that the
the twenty-eighth is the fact that the
the twenty-ninth is the fact that the
the thirtieth is the fact that the

Halban et Ebert (25) rassemblent en un tableau toutes les vérifications de la loi de Beer obtenues depuis 1906 et, par des mesures photoélectriques très précises, confirment la loi pour des solutions étendues de sels absorbants. Les divergences constatées pour les solutions concentrées n'ont jamais reçu d'explication bien satisfaisante. D'ailleurs, lorsqu'on étudie sous des concentrations identiques les solutions d'un même corps dans des solvants divers, on retrouve bien la même large bande continue du corps pur, mais cette bande n'occupe pas rigoureusement la même place, dans le spectre, sa largeur n'est pas la même et la valeur du coefficient d'absorption maximum est variable avec les divers solvants.

Aucune théorie ne permet de prévoir ces variations. Expérimentalement on a cru lier ces changements à l'indice de réfraction du solvant. La règle de Kundt indiquait que le maximum d'absorption est d'autant plus déplacé vers les grandes longueurs d'onde que l'indice de réfraction du solvant est plus grand. Il n'en est pas toujours ainsi.

Ribaud montre, dans sa thèse, que l'influence de la polarisation diélectrique des molécules avoisinant la molécule absorbante doit déplacer le maximum de la région continue d'absorption vers les grandes longueurs d'onde et le déplacement doit être d'autant plus grand que l'indice d'absorption maximum χ_m est plus considérable. Cette règle s'applique d'une manière satisfaisante aux solutions d'iode dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, étudiées quantitativement par Stöckl (26) sous la concentration 2 gr. 495 d'iode dans 1.000 grammes de solvant.

L'observation de Ribaud concernant l'influence du champ électrique dans lequel se trouvent placées les molécules, est confirmée par des travaux de V. Henri et Klingstedt. Ces auteurs montrent que les solvants dont les molécules ne sont pas polarisées, tels le pentane, l'hexane, l'heptane, ne modifient pas l'opacité du corps dissous. Le spectre de la

vapeur de ce corps est alors très voisin du spectre de la solution que les auteurs nomment spectre normal.

V. Henri (27) ayant déterminé les changements de position que subissent les bandes d'absorption ultra-violettes du benzène en solution dans des solvants divers ne parvient pas à rattacher les déplacements observés aux grandeurs physiques caractéristiques des solvants. Il signale que, pour un même diluant, les déplacements relatifs à des solutions présentant des régions d'absorption très larges sont beaucoup plus grands que les déplacements observés pour des solutions possédant des bandes étroites.

Or, celles-ci correspondent à des bandes du corps dissous qui ont une structure fine tandis que les larges régions d'absorption de la solution correspondent à des bandes du corps dissous qui ne sont pas résolubles. Il convient donc de soigneusement distinguer les deux sortes de bandes : sur les premières, l'action du solvant est une sorte d'effet Stark qui fond les bandes élémentaires en une large région continue, parce que la molécule absorbante est soumise à l'action du champ électrique moléculaire liquide dont la valeur, comme on sait, est souvent extrêmement intense.

Nous retrouverons le même effet dans le cas d'un corps sous des états physiques différents. La molécule dissoute, d'ailleurs, doit influencer elle-même les propriétés optiques du solvant. Aucune étude expérimentale n'a été entreprise sur ce que devient l'opacité propre du solvant lorsqu'on dissout une substance elle-même absorbante.

En résumé, comme on le voit, le solvant est loin de jouer un rôle passif, mais aucune théorie, jusqu'ici, ne donne de renseignement sur son influence.

C. Influence de l'état physique. — L'étude comparée du spectre d'absorption d'une même substance prise sous des états physiques différents a été rarement tentée d'une manière quantitative. Il semble bien cependant que cette étude, réalisée

sur des corps simples à molécules peu compliquées, devrait conduire à des résultats intéressants concernant le mécanisme de l'absorption ou la structure moléculaire.

On connaît l'absorption comparée dans l'infra-rouge, de l'iode solide et de l'iode liquide par Coblenz (28).

Mentionnons les excellentes recherches de Könisberger et Kùpferer (16) limitées à la partie visible des spectres de quelques substances organiques prises à l'état solide et à l'état gazeux.

Signalons la détermination, par Dreisch (29), des coefficients d'extinction de quelques liquides et de leurs vapeurs (eau, chloroforme, benzène) dans l'infra-rouge inférieur à 3 microns.

On constate, très fréquemment, que la bande d'absorption que possède un corps à l'état gazeux se retrouve dans le spectre de cette même substance à l'état liquide ou à l'état solide. Mais cette bande subit des modifications plus ou moins considérables de position et de grandeur.

En général, le maximum d'absorption se déplace vers le rouge à mesure que le corps se trouve sous un état physique plus dense. C'est ce qui résulte, par exemple, de l'examen des spectres infra-rouges de l'oxygène gazeux et de l'oxygène liquide, de la vapeur d'eau et de l'eau, du benzène en vapeur et du benzène liquide.

On observe le même phénomène dans les spectres visibles de l'indigo bleu solide et gazeux à 320° , de la dianilidoanthraquinone solide et vaporisée à 340° .

Le sens de ce déplacement est conforme à ce que laissent prévoir les théories électro-magnétiques de l'absorption. Mais la variation observée est bien différente de la valeur théorique. Et d'ailleurs il y a des cas où le maximum se déplace vers le violet lorsqu'on passe du spectre gazeux au spectre liquide. Il en est ainsi pour certaines bandes infra-rouges du chloroforme et pour la bande $1\ \mu\ 69$ du benzène liquide.

Pour le brome, le présent travail montrera que la longueur

d'onde du maximum d'opacité pour la vapeur est exactement la même que pour le brome liquide.

En ce qui concerne la grandeur de l'absorption nos connaissances ne sont pas moins incertaines. Königsberger et Küpferer mentionnent que lorsqu'on passe de l'état gazeux à l'état solide, les coefficients d'extinction maxima sont proportionnels aux masses spécifiques, ce que l'on peut exprimer en disant que dans le passage du gaz au solide l'absorption moléculaire se conserve. Cette conclusion n'est certainement pas générale.

Un résultat curieux se dégage des mesures de Dreisch dans l'infra-rouge : pour toutes les substances étudiées, l'indice d'absorption de la vapeur est supérieur à celui du liquide pour les bandes situées vers les courtes longueurs d'onde; on observe le phénomène inverse pour les grandes longueurs d'onde. Il existe donc une longueur d'onde pour laquelle il y a égalité entre l'absorption moléculaire gazeuse et liquide. Cette longueur d'onde est à peu près la même pour les trois substances étudiées : $2\ \mu$ environ pour le benzène et le chloroforme, $1\ \mu.5$ pour l'eau. Ce résultat est à rapprocher d'une observation de Hertz (30) et de Lénard (31), confirmée par Martens (20) et tout récemment par Quint (32), à savoir : pour les radiations ultra-violettes, l'absorption moléculaire du sel marin en solution est bien plus grande que celle du sel marin solide.

En tenant compte de la remarque de Ribaud, d'après laquelle la bande est d'autant plus déplacée vers le rouge que l'indice d'absorption maximum est plus grand, on devrait observer dans les spectres infra-rouges étudiés par Dreisch et pour les bandes de grande fréquence, un déplacement vers les petites longueurs d'onde, lorsqu'on passe de l'état gazeux à l'état liquide. Il en est bien ainsi pour le benzène, mais non pour l'eau et le chloroforme.

Il convient toutefois de remarquer que le pouvoir de résolution de l'appareil de Dreisch était faible. Les bandes,

comme l'écrit l'auteur « possèdent peut-être une structure fine sur laquelle intègre la fente du spectromètre ». Les résultats obtenus représentent alors de simples valeurs moyennes.

En définitive, ainsi qu'il résulte de cette étude, nos connaissances sur les larges régions d'absorption continue sont peu nombreuses et beaucoup sont incertaines. Autant les observations qualitatives pullulent, surtout dans le visible, autant sont rares les déterminations quantitatives précises.

CHAPITRE IV

L'absorption continue de la lumière par les halogènes.

Parmi les corps simples dont l'étude des spectres d'absorption paraît, *a priori*, devoir être féconde en résultats, les métalloïdes de la première famille offrent un choix assez indiqué. On sait combien sont ressemblantes les propriétés des halogènes et de leurs combinaisons, quelle gradation remarquable on observe dans les valeurs numériques des constantes physiques lorsque le poids atomique croît du fluor à l'iode. Cet air de famille se retrouve dans les spectres d'absorption continue. Tous paraissent constitués par deux bandes de largeur inégale, la plus large des deux occupant toujours le domaine spectral de plus petite longueur d'onde.

A. **Chlore gazeux.** — Le chlore à l'état gazeux est dépourvu d'absorption dans l'infra-rouge au delà de $1\ \mu$ [Burmeister (33)]. La première bande continue se trouve déjà dans l'ultra-violet. Cette bande, d'après Ribaud (11), présente son maximum pour la longueur d'onde $0\ \mu\ 338$. L'indice d'absorption correspondant χ s'élève à la valeur $1,90 \times 10^{-6}$ pour de la vapeur de chlore à 16° sous la pression de 10 cm. de mercure.

B. **Chlore liquide.** — Aucun travail quantitatif complet n'existe sur le chlore liquide. Cependant, Ciechomski (34) a constaté qu'une couche capillaire de chlore liquide transpa-

rente pour les longueurs d'onde supérieures à $0\ \mu\ 4058$ est opaque pour tout le domaine spectral compris entre $0\ \mu\ 4058$ et $0\ \mu\ 275$ et redevient transparente pour les radiations comprises entre $0\ \mu\ 2749$ et $0\ \mu\ 2502$. Cette observation démontre l'existence d'une bande d'absorption dont le maximum doit se placer aux environs de la longueur d'onde $0\ \mu\ 340$. Il existe donc, pour le chlore (de même que pour le brome) une bande commune à l'état gazeux et à l'état liquide.

En outre, Ciechomski a observé de la vapeur de chlore et du chlore liquide sous des épaisseurs telles que pour chacun des deux états physiques l'absorption commençât à devenir notable pour la même longueur d'onde $0\ \mu\ 462$ environ. Or, tandis que la vapeur a présenté une région de transparence vers $0\ \mu\ 260$, le liquide s'est montré opaque pour toutes les radiations inférieures à $0\ \mu\ 462$. On conclut que la bande d'absorption commune aux deux états du chlore, nettement détachée dans le spectre de la vapeur, se trouve échancrée, dans le spectre du liquide, par une bande occupant l'ultra-violet lointain.

J'ai observé le même phénomène dans le cas du brome.

C. Brome gazeux. — C'est sur le brome à l'état gazeux qu'on possède le plus de renseignements précis. Le brome, comme le chlore d'ailleurs, est transparent dans l'infra-rouge au delà de $1\ \mu$ [Burmeister (33)]. Même dans le domaine des rayons restants, Rubens et Wartenberg n'ont pas trouvé trace d'absorption. Mais le brome gazeux possède un spectre de raies très fines s'étendant de l'extrême infra-rouge jusque vers la radiation $0\ \mu\ 5$. Ensuite commence, dans le spectre, une large région d'absorption continue soigneusement étudiée par Ribaud (11) et dont le maximum d'indice se place à la radiation $0\ \mu\ 421$. La vapeur de brome redevient transparente dans l'ultra-violet entre $0\ \mu\ 340$ et $0\ \mu\ 250$. Une nouvelle bande dans l'ultra-violet vers $0\ \mu\ 250$

paraît cependant exister, ainsi qu'il résulte d'une observation d'Oldenberg (35).

L'influence de la température sur l'opacité du brome gazeux a été étudiée par Ribaud et aussi par Ewans (36). Celui-ci a observé que le spectre d'absorption de la vapeur disparaissait vers 1100° , la température de disparition croissant d'ailleurs avec la pression.

D. Brome liquide. — Sur l'absorption du brome liquide les renseignements sont rares. On sait depuis longtemps qu'une large bande existe dans la fin violette du spectre visible. C'est elle qui colore le métalloïde. Camichel (37) a déterminé, par des observations visuelles, les coefficients d'extinction du brome liquide pour les trois radiations $0\mu 589$, $0\mu 569$, $0\mu 535$ pour lesquelles l'opacité n'est pas encore bien considérable. Martens (20) prétend qu'il existe, dans l'ultra-violet, une deuxième bande d'absorption dont le maximum se place aux environs de $0\mu 305$. Mes résultats ne s'accordent pas avec cette affirmation.

E. Brome en solution. — Les solutions de brome n'ont été l'objet d'aucune étude quantitative suivie. Quelques observations ont permis à Martens d'indiquer que ces solutions pouvaient être classées en deux catégories correspondant aux deux groupes de solutions d'iode : le groupe violet, le groupe brun.

F. Iode gazeux. — Il résulte d'une étude de Vogt et Königsberger (9) que la vapeur d'iode possède une large bande continue dont le maximum intéresse la longueur d'onde $0\mu 5057$. L'indice maximum d'absorption χ s'élève à la valeur $30,8 \times 10^{-7}$ pour une vapeur d'iode de densité 29×10^{-5} portée à la température 88° C.

Cette bande me semble correspondre à la bande violette commune au brome liquide et gazeux, ou encore à la pre-

mière bande ultra-violettes commune au chlore liquide et gazeux.

En outre, la vapeur d'iode présente, dans la région spectrale $0\ \mu\ 206$, une bande ultra-violettes observée incidemment par Fürchtbauer, Waibel et Holm (38). Ces auteurs ont réussi à la déplacer suffisamment, par élévation de température, pour pouvoir observer la raie $0\ \mu\ 20621$.

C'est qu'en effet — et c'est un exemple intéressant de la gradation des propriétés des halogènes — tandis que les spectres de raies d'absorption et de bandes sont séparés chez le chlore, juxtaposés chez le brome (ils empiètent à peine), ils sont superposés chez l'iode.

G. Iode liquide. — Sur l'opacité de l'iode liquide nous ne connaissons que le travail de W.-W. Coblentz (28). L'auteur constate que la densité optique de l'iode à l'état liquide est indépendante de la température et présente un minimum pour la radiation $1\ \mu\ 6$,

Ce minimum de densité est d'environ 0,0019 pour une épaisseur d'iode liquide de $1\ \mu$. Les observations intéressent un domaine spectral compris entre $0\ \mu\ 92$ et $2\ \mu\ 70$ et semblent indiquer qu'entre $1\ \mu$ et $2\ \mu\ 70$ la densité optique de l'iode liquide est beaucoup plus faible que la densité d'une même épaisseur d'iode solide. Au contraire, pour les radiations de longueur d'onde inférieure à $1\ \mu$, le liquide est plus opaque que le solide. Malheureusement les résultats numériques sont incertains.

H. Iode solide. — Le même auteur donne les seuls renseignements quantitatifs que nous connaissions sur l'opacité de l'iode solide dans le rouge et l'infra-rouge. L'iode solide possède une bande avec maximum d'absorption pour la radiation $7\ \mu\ 4$. Pour cette radiation, une épaisseur d'iode de $1\ \mu$ possède une densité optique de l'ordre de gran-

deur 0,01. (Coblentz indique successivement 0,020, 0,0056, 0,008).

Cette bande est dissymétrique. Au delà de $12\ \mu$, vers les grandes longueurs d'onde, la transparence est complète pour des épaisseurs d'iode solide de l'ordre de $50\ \mu$. Une autre région d'absorption s'amorce vers $5\ \mu$, s'étendant vers les petites longueurs d'onde ; l'auteur étudie cette bande jusqu'à la radiation extrême $0\ \mu\ 67$, pour laquelle la densité optique d'une épaisseur d'iode de $1\ \mu$ atteint la valeur 0,074. La recherche de cette dernière bande a été tentée par Meier (66) d'une manière indirecte en étudiant la polarisation elliptique d'un faisceau réfléchi sur une lame d'iode. L'auteur mentionne que ses résultats sont peu précis car le miroir d'iode dont il faisait usage était très imparfait.

I. Iode en solution. — La couleur des solutions d'iode a fait l'objet de recherches nombreuses. Le travail quantitatif de Stöckl (26), déjà mentionné, ne concerne que la partie visible du spectre. Une étude de Coblentz (28), ainsi que des recherches malheureusement qualitatives de Percy Waentig (39) dans le spectre visible et ultra-violet, complètent le travail de Stöckl. Les solutions dans le sulfure de carbone, l'éther, le benzène, l'hexane, le chloroforme, le toluène, l'acide acétique, présentent la large bande continue $0\ \mu\ 506$ de l'iode gazeux. Ces solutions ont une couleur violette. Les solutions dans l'alcool éthylique, l'acétone, la pyridine, le thiophène, l'oxychlorure de phosphore ont une bande d'absorption dans l'ultra-violet. Leur couleur est brune. Il semble, écrit Percy Waentig, que toute solution d'iode soit un mélange de deux matières colorantes : l'une a un spectre extrêmement semblable à celui de la vapeur d'iode libre I_2 , l'autre molécule absorbante serait due à une combinaison d'addition de l'iode et du solvant.

D'une étude comparée de l'opacité des solutions iodées,

Martens (20) déduit que l'absorption propre principale de l'iode doit se trouver vers la radiation $0\ \mu\ 445$.

J. Conclusion. — On voit que les propriétés optiques des halogènes sont analogues et que ce sont les spectres d'absorption à l'état liquide et solide qui ont été le moins explorés. Il m'a paru dès lors intéressant d'étudier le brome liquide.

Le brome occupe, en effet, une place moyenne parmi les métalloïdes de la première famille. Les conclusions tirées de l'étude de son spectre d'absorption doivent pouvoir être généralisées. L'opacité de la vapeur de brome étant connue, la détermination du spectre du brome liquide doit permettre des comparaisons intéressantes sur l'absorption d'un même corps simple sous deux états moléculaires différents.

D'autre part, le brome se solidifie vers -7°C . et bout à $58^{\circ}7$ sous la pression normale ; l'étude de l'influence de la température sur la transparence du brome liquide n'exige donc pas des intervalles de température considérables ni difficiles à réaliser. Enfin, les indices de réfraction du brome liquide ont été soigneusement déterminés par Rivière (40) pour les radiations visibles, par Martens (20) et Fricke (41) jusque dans l'ultra-violet : la connaissance des coefficients d'extinction permet donc un contrôle des théories électro-magnétiques, dans lesquelles, comme on sait, l'absorption est liée à la dispersion.

Dans les mesures d'opacité sur les halogènes solides, une difficulté considérable est à craindre provenant de la complexité des systèmes cristallins. Les observations de Goszner sur la lumière réfléchie par un cristal d'iode, par exemple, ont mis en évidence des variations de coloration qui s'accordent bien avec la symétrie orthorhombique. Il en résulte, comme l'a observé Coblentz (28), que l'iode solide présente un pléochroïsme très accusé. Coblentz, opérant sur des lamelles d'iode de 15 à 150 microns d'épaisseur, a mesuré

les coefficients d'extinction pour les deux rayons polarisés à angle droit dont les absorptions sont le plus inégales et il a constaté que celui des deux rayons qui est le plus absorbé dans le visible devient le moins absorbé dans l'infra-rouge, l'inversion se produisant vers la radiation $0\mu 7$.

En raisonnant par analogie, il est permis de supposer qu'une étude sur l'opacité d'un halogène solide sera toujours compliquée par des phénomènes de pléochroïsme.

Je me suis proposé d'étudier ce pléochroïsme sur l'iode solide pour les radiations du spectre visible, et j'ai entrepris, dans l'ultra-violet, une mesure d'absorption en lumière naturelle sur une lame d'iode solide. Le choix de l'iode comme halogène solide, permet de poursuivre les recherches à la température ordinaire.

Qu'il s'agisse de brome liquide, de brome en solution ou d'iode solide, l'absorption continue intéresse surtout la partie violette et ultra-violette du spectre. Son étude quantitative peut être poursuivie, d'une manière sensible et commode, par la méthode photographique.

DEUXIÈME PARTIE

TECHNIQUE ADOPTÉE POUR LES MESURES D'ABSORPTION

CHAPITRE PREMIER

Les méthodes d'observation.

Photométrie photographique. — Les conditions d'application de la méthode de photométrie photographique sont exposées dans les travaux de Cotton (42), Fabry et Buisson (43), Ribaud (11), Bouasse (44), Cabannes (24), Buisson et Fabry (45).

Il s'agit de comparer l'intensité J_0 d'un faisceau monochromatique pénétrant dans une lame absorbante à l'intensité J_1 du faisceau de même longueur d'onde transmis par la lame. On fait, sur une portion de plaque photographique bien homogène, une pose avec l'intensité J_1 et, sur la même plaque, avec le même temps de pose, on impressionne une plage très voisine après avoir substitué, à l'absorbant, un dispositif qui réduise l'intensité J_0 dans un rapport connu r . Si les deux plages présentent le même noircissement, $\frac{1}{r}$ représente la valeur de l'opacité $\frac{J_0}{J_1}$ de l'absorbant.

Pratiquement, le rayonnement d'une source lumineuse, dispersé par un spectrographe, impressionne une plaque photographique. On fait une pose pendant t_1 secondes en interposant la lame absorbante sur le faisceau lumineux. Sur les régions voisines de la même plaque on fait, avec le

même temps de pose t_1 , et après avoir supprimé l'absorbant, des impressions photographiques successives en réduisant l'intensité lumineuse dans les rapports $r_1, r_2, r_3 \dots$, etc. Le cliché, quelque temps après, est développé à fond, fixé, séché et examiné au microphotomètre suivant la technique exposée par Buisson et Fabry (45).

Pour chaque longueur d'onde, les diverses poses correspondant aux divers coefficients de réduction $r_1, r_2, r_3 \dots$, etc., permettent de tracer la courbe de noircissement du cliché d'où l'on déduit aisément, si l'on est dans une région d'exposition normale, le coefficient de réduction r tel que la pose de t_1 secondes, avec ce coefficient de réduction, eût donné, sur la plaque, le même noircissement que la pose de même durée à travers l'absorbant.

Pour certaines mesures (brome et iode dans l'ultra-violet lointain) je ne disposais pas de coefficients de réduction suffisants. J'ai employé la méthode photométrique, moins correcte, de la variation du temps de pose : la pose à travers l'absorbant dure t_1 secondes mais les poses successives avec affaiblissements de $r_1, r_2, r_3, \dots$ etc., ont pour durée t_2 secondes différent de t_1 . On déduit alors, de la courbe de noircissement du cliché, le coefficient de réduction r tel que la pose de t_2 secondes avec ce coefficient de réduction eût donné, sur la plaque, le même noircissement que la pose de t_1 secondes à travers l'absorbant.

Or, la loi de Schwartzchild sur le noircissement des plaques photographiques indique que l'opacité d'un cliché ne dépend que du produit $I t^p$, I désignant l'intensité du faisceau qui impressionne la plaque, p un exposant qui dépend de la nature de la plaque et de la longueur d'onde du faisceau.

Il en résulte que l'intensité rJ_0 , provenant de la réduction de l'intensité J_0 qui pénétrait dans l'absorbant, produit en t_2 secondes, le même noircissement que produirait l'intensité

$rJ_0 \left(\frac{t_2}{t_1} \right)^p$ en t_1 secondes. Cette intensité est la même que celle qui est transmise par l'absorbant.

Celui-ci possède donc l'opacité $\frac{J_0}{rJ_0 \left(\frac{t_2}{t_1} \right)^p}$, soit la densité

optique $p \log \frac{t_1}{t_2} - \log r$.

Il y a évidemment intérêt à s'affranchir de la loi de Schwartzchild qui fait intervenir un exposant assez mal déterminé p . Il suffit, pour cela, d'opérer de telle manière que $t_1 = t_2$. C'est ce que j'ai fait dans tous les cas où l'absorbant n'était pas trop opaque.

Voici comment l'exposant p a été déterminé : On a fait, sur la même plaque, une série de poses de même durée en faisant varier l'éclairement. Pour chaque longueur d'onde, on détermine, au microphotomètre, la densité du cliché relative à chacune des poses. On trace la courbe des densités en fonction du log éclairement, c'est la courbe dite de noircissement.

Dans la région d'exposition normale, cette courbe est une droite de coefficient angulaire γ , de telle sorte que, si l'on tient compte de cette observation expérimentale et de la loi de Schwartzchild, on peut écrire que la densité optique a pour expression $\gamma \log (It^p)$, soit $\gamma \log I + p\gamma \log t$.

La même plaque a été impressionnée par une série de poses, de durées variables, mais avec le même éclairement. Pour chaque longueur d'onde, on détermine au microphotomètre, la densité du cliché relative à chaque pose. La courbe des densités en fonction du logarithme du temps de pose est une droite de coefficient angulaire γ' et on a :

$$\gamma' = p\gamma,$$

p est donc le rapport des coefficients angulaires γ' et γ mesurés expérimentalement.

Pour les plaques orthochromatiques (chroma, V. R. Lumière) p vaut en moyenne 0,7.

Dans l'extrême ultra-violet, j'ai utilisé des plaques huilées suivant le procédé de Duclaux et Jeantet (46). J'ai constaté que p est supérieur à l'unité pour les plaques Jouglà bande mauve dont j'ai fait usage.

Pour les mêmes plaques non huilées, j'ai trouvé en moyenne $p = 0,85$. Cette valeur se rapproche de celle employée par V. Henri dans ses recherches ($p = 0,9$). Cet auteur fait de la photométrie ultra-violette par la méthode de la variation du temps de pose et les résultats de ses mesures sur les coefficients d'absorption, contrôlés par d'autres méthodes, n'ont jamais accusé, écrit V. Henri, d'écarts supérieurs à 2 0/0.

CHAPITRE II

Dispositif expérimental.

A. Sources de lumière. — Je disposais d'une excellente batterie d'accumulateurs avec laquelle il a été possible d'alimenter, sous un régime bien constant, les diverses sources électriques employées. Pour l'étude des régions spectrales où l'opacité de l'absorbant n'était pas trop considérable, j'employais comme source lumineuse la lampe Nernst.

Le filament, à l'air libre, a besoin d'être protégé contre les courants d'air, si l'on veut éviter les variations d'éclat. Cet éclat, comme on sait, n'est que de l'ordre de 400 bougies par centimètre carré.

Pour les régions d'opacité plus grande, j'utilisais la lampe Philips, à arc entre électrodes de tungstène, qui fournit 1500 bougies par centimètre carré, dont l'éclat est très uniforme et constant, une variation de 1 0/0 sur le réseau n'entraînant qu'une variation d'intensité qui n'atteint pas 1 0/0 (contre 3 à 4 0/0 pour les lampes à incandescence ordinaires). L'inconvénient de la lampe Philips est son enveloppe cylindrique en verre qui absorbe l'ultra-violet, et qui altère un peu la pureté des images.

Dans l'ultra-violet lointain, je me suis servi d'une lampe à vapeur de mercure en quartz. J'ai employé le brûleur à courant continu H. Georges fonctionnant sous 110 volts-3 ampères avec allumage automatique. L'arc entre électrodes de mercure jaillit dans une atmosphère d'argon, ce qui fait apparaître, entre les raies fines ultra-violettes, un spectre continu fort utile pour les mesures d'absorption. J'ai toujours

considéré que la mise en régime n'était atteinte qu'au bout d'une demi-heure au moins de fonctionnement.

B. Dispositifs de réduction. — Parmi les divers systèmes de réduction de l'intensité lumineuse (nicols — jeu de diaphragmes, absorbants à épaisseurs variables et de densités connues, lentilles, secteur tournant, méthode par variation des distances), j'ai fait usage des trois premiers procédés mentionnés.

1° Réduction par des nicols. — Le faisceau, issu de la source lumineuse, rendu parallèle par une lentille, traverse un système de deux prismes de Glazebrook. On fait varier l'intensité lumineuse en faisant tourner le polariseur (et non l'analyseur, car la lumière pénétrant dans le spectrographe doit avoir un plan de polarisation invariable). Si le polariseur tourne d'un angle α , à partir de la position d'extinction, l'intensité lumineuse transmise a pour expression $J = J_0 \sin^2 \alpha$. Le glazebrook étant à champ normal, aucun décentrement de l'image ne se produit, malgré la rotation des pièces. Je disposais de deux magnifiques prismes de 3×3 centimètres de dimensions transversales avec lesquels j'obtenais l'extinction rigoureusement totale à quelques secondes près.

Ne possédant pas ces appareils au début de mon travail, j'ai été conduit à réduire l'intensité lumineuse par des épaisseurs variables de solutions dont une étude préalable m'avait permis de déterminer la densité sous une épaisseur donnée.

2° Réduction par interposition d'un milieu absorbant. — Le faisceau traverse une lame à faces parallèles de densité optique connue. En interposant, en série, plusieurs lames dont les densités, relativement faibles, ont pu être bien déterminées, les densités optiques s'ajoutent, ce qui permet d'obtenir des coefficients de réduction considérables.

Les lames doivent avoir une opacité bien uniforme. Il est commode d'employer les écrans de MM. Fabry et Buisson obtenus en décollant la gélatine de plaques uniformé-

ment impressionnées. J'ai utilisé des lames absorbantes liquides. En prenant des épaisseurs diverses d'une même solution à température invariable, la densité optique varie comme l'épaisseur.

Une solution d'un usage intéressant dans le violet et l'ultra-violet et dont j'ai plus particulièrement étudié l'absorption est la solution aqueuse de chromate de potassium.

3° *Réduction par des diaphragmes.* — Une série de diaphragmes de largeurs diverses pouvaient être interposés sur le trajet du faisceau lumineux. Leurs dimensions étaient telles qu'ils ne limitaient le faisceau que suivant leur largeur. Dans le sens de la longueur, c'était l'appareil dispersif lui-même qui diaphragmait invariablement le faisceau lumineux. Il en résultait que l'intensité transmise par un diaphragme était proportionnelle à la largeur de celui-ci.

J'employais 5 diaphragmes de largeurs 21 mm. 85, 8 mm. 46, 3 mm. 04, 1 mm. 43, 0 mm. 5.

Ce dernier était à la limite des largeurs acceptables, car il fallait éviter les phénomènes de diffraction. On veillait à ce que les diaphragmes fussent toujours bien uniformément éclairés.

C. *Spectrographes.* — Pour l'étude de la fin violette du spectre et le début de l'ultra-violet, où se trouve la bande d'absorption du brome commune à l'état liquide et à l'état gazeux, j'ai employé un spectrographe de Hilger — avec, comme procédé de réduction, les glazebrooks ou les cuves d'épaisseurs variées. Le montage était tel qu'après traversée du réducteur, ou de l'absorbant, une image de la source lumineuse se faisait exactement sur la fente du spectrographe. Un prisme à réflexion totale, qu'on pouvait escamoter pendant l'impression photographique des spectres d'absorption, permettait de projeter, sur la fente, l'image d'une lampe à vapeur de mercure placée latéralement. On enregis-

trait ainsi un spectre discontinu permettant de repérer les longueurs d'onde sur la plaque photographique.

Dans l'ultra-violet, je me suis servi du spectrographe en quartz de Fabry et Buisson à plan de symétrie vertical. La fente de cet appareil est horizontale. Les rayons qui la traversent, issus de la lampe en quartz à vapeur de mercure placée à 40 cm. au-dessus de la fente, descendent verticalement sur un miroir métallique de 125 cm. de distance focale, disposé horizontalement et jouant le rôle d'objectif, de sorte que l'achromatisme est rigoureux. Les rayons réfléchis par le miroir sont dispersés par deux prismes en quartz de 60° formés chacun de deux demi-prismes droit et gauche. L'angle d'incidence sur le premier prisme vaut 53°5. Il est égal à l'angle d'émergence sur le deuxième prisme, ce qui correspond à la déviation minimum pour la radiation α 240. L'objectif de la chambre photographique est en quartz. Il n'est pas achromatisé, d'où la nécessité d'incliner convenablement la plaque photographique. La distance focale de cet objectif est 108 cm. pour la radiation α 550.

La chambre et le deuxième prisme sont solidaires et forment un bloc mobile autour d'un axe horizontal, ce qui permet d'amener sur le milieu de la plaque les diverses régions du spectre. Voici la longueur occupée sur la plaque par un intervalle spectral de un angström :

Région 2 000 Å . . .	0 mm. 50
Région 3 000 Å . . .	0 mm. 12
Région 4 000 Å . . .	0 mm. 045
Région 4 500 Å . . .	0 mm. 033

Je me suis régulièrement servi de plaques Jouglà bande mauve. En faisant glisser le châssis, on enregistrait jusqu'à 12 spectres sur la même plaque, dont on évitait d'impressionner les parties marginales.

Le développement était très poussé ; il durait 10 minutes

au moins, afin d'augmenter les contrastes. Les plaques étaient développées assez longtemps après leur impression pour tenir compte de l'action photographique qui se poursuit après suppression de la lumière excitatrice. Dans l'extrême U. V. j'ai employé des plaques Jouglà sensibilisées suivant le procédé Duclaux, par une couche d'huile fluorescente.

CHAPITRE III

Préparation des cuves absorbantes et mesure de leur épaisseur.

A. Cuves destinées à la mesure de l'absorption du brome à froid. — Aucune difficulté ne se présentait dans la préparation des cuves de solutions colorées à l'absorption desquelles je me proposais de comparer l'absorption du brome liquide. Ces cuves avaient des épaisseurs de l'ordre du centimètre. Mais le brome liquide présente une opacité considérable. Une épaisseur de 6 microns environ ne transmet guère que la dix-millième partie de l'intensité d'un faisceau incident de longueur d'onde $0\ \mu\ 417$.

Pour éviter des temps de pose exagérés, il fallait donc préparer des lames liquides extrêmement minces et d'épaisseur cependant bien connue. J'ai trouvé commode d'étaler une goutte de brome pur entre deux petites lames de quartz de 2×2 cm. bien surfacées, nettoyées et passées à la flamme d'un bunsen — l'ensemble était bloqué par une épaisse garniture périphérique constituée par un mélange de cire d'abeilles et de cire de carnauba. Cette dernière élève, comme on sait, le point de fusion de la cire d'abeille, ce qui me donnait un mastic bien rigide. Je délimitais sur la lame, à l'aide d'un diaphragme, une très petite plage circulaire transparente de 5 mm. de diamètre pour toute l'étendue de laquelle on peut admettre que l'épaisseur est constante. Une telle cuve, même en été, se conserve plusieurs heures et permet des mesures de photométrie photographique avec des temps de pose considérables.

Peu à peu, cependant, le brome attaque la cire et disparaît. La lame de brome devient une lame d'air de même épaisseur. L'invariabilité de l'épaisseur est vérifiée par la concordance des résultats sur les mesures de coefficients

d'absorption obtenus avec des lames diverses. On procède à la mesure de l'épaisseur de la cuve alors que le brome n'a pas encore totalement disparu de la plage d'observation délimitée sur la lamelle absorbante.

La mesure de l'épaisseur se fait par une méthode interférentielle. Un faisceau de lumière blanche réfléchi normalement sur la lame d'air qui vient de remplacer la lame de brome, est reçu dans un spectroscope et fournit un spectre cannelé. On mesure les longueurs d'onde correspondant aux diverses cannelures. On déduit la valeur de l'épaisseur e . Exemple de mesure : cliché 26.

Position de la fente	Position des franges		Epaisseur e
14 h. 25. — Le brome occupe encore près de la moitié inférieure de la lamelle. L'image circulaire de la lamelle est projetée sur la fente du spectroscope, les franges sont légèrement inclinées.			
Milieu de l'image.	0 598	0 525	2 15
Trois quarts de l'image. . . .	0 605	0 532	2 18
14 h. 50.			
Milieu de l'image.	0 593	0 518	2 04
Trois quarts de l'image. . . .	0 6155	0 538	2 43
15 h. 10.			
Premier quart de l'image . . .	0 584	0 5135	2 12
Milieu de l'image.	0 6015	0 5275	2 14
Trois quarts de l'image. . . .	0 605	0 5315	2 16
15 h. 45.			
Premier quart de l'image . . .	0 587	0 513	2 03
Milieu de l'image.	0 603	0 529	2 14
Trois quarts de l'image. . . .	0 604	0 531	2 19
19 h. — La lame n'est pas tout à fait débarrassée de brome. On relève les chiffres suivants :			
Premier quart de l'image . . .	0 5685	0 502	2 14
Trois quarts de l'image. . . .	0 587	0 5235	2 41
On adopte pour l'épaisseur de brome la valeur 2 15.			

B. Cuves destinées à la mesure de l'absorption du brome chaud. — Les cuves préparées suivant le procédé décrit précédemment ne peuvent pas être chauffées. Non seulement la cire se ramollirait mais la vaporisation du brome deviendrait trop active. On n'aurait pas le temps d'exécuter une mesure. D'où la nécessité de réaliser une cuve soudée et disposée de telle manière que la lame capillaire de brome, à travers laquelle on mesure l'absorption, soit constamment alimentée en brome.

Deux glaces carrées de 5 cm. $\times$ 5 cm. sont séparées l'une de l'autre en interposant entre elles quatre cales constituées par des couvre objets de microscope. On soude les bords des glaces en ménageant une ouverture pour le remplissage. On obtient ainsi une cuve qu'on peut remplir de brome. Celui-ci mouille, par capillarité, les deux faces de chacun des quatre couvre-objets. On réalise ainsi quatre doubles lames capillaires parmi lesquelles il est possible de choisir des plages très régulières, à travers lesquelles on fait la mesure de l'absorption du brome chaud. Ces lames capillaires sont constamment alimentées par l'excès de liquide qui remplit la cuve.

La difficulté consiste à trouver un ciment inattaquable par le brome et résistant à la chaleur. Les ciments organiques, tels le bitume de Judée, trop sensibles aux halogènes, sont inutilisables. L'alun fondu, le ciment des dentistes, l'oxychlorure de zinc, le mélange de silicate de potasse et de craie laissent suinter le brome. Un mélange de silicate de potasse et de kaolin donne un mastic très adhérent au verre, étanche, mais ce mastic est hydraté. Le brome ne reste pas pur. Si on dessèche à l'étuve, le ciment devient poreux. La différence entre la dilatation du ciment et celle des glaces provoque d'ailleurs fréquemment des ruptures.

Je me suis procuré un émail utilisé dans la fabrication des objets funéraires pour fixer des motifs d'ornementation sur les vases. Cet émail, vendu sous le nom de ciment Lagorce,

est un mélange de borates qui fond à la température relativement basse de 500° .

Comme les cuves soudées à l'émail peuvent rendre service dans beaucoup de cas, je donne le détail du mode opératoire que j'ai adopté pour les réaliser.

Les deux glaces sont posées l'une sur l'autre, séparées par les quatre couvre-objets. On dépose, sur trois côtés, une petite goutte d'un mélange de silicate de potasse et de kaolin. On obtient ainsi un ensemble rigide. On sertit tout le pourtour, en ménageant une ouverture, avec une pâte constituée par de l'eau et du fondant Lagorce. On dépose la cuve dans le moufle d'un four électrique à résistance, soigneusement fermé, que l'on porte à 500° . On laisse refroidir très lentement. Je ne défournais qu'au bout de 24 heures.

Pour remplir une telle cuve, il suffit de la chauffer, de la placer de champ et de déposer une goutte de brome sur la fente qui sert d'ouverture. Par refroidissement le brome pénètre à l'intérieur de la cuve.

L'épaisseur des couches capillaires était calculée d'après une mesure d'absorption faite à la température ordinaire.

CHAPITRE IV

Précision des mesures photométriques.

L'étude critique des méthodes de mesure photographique des coefficients d'absorption a été soigneusement développée par Ribaud (11). De la formule $J_1 = J_0 e^{-Kl}$ on déduit que l'erreur relative sur K a pour expression :

$$\frac{dK}{K} = \frac{dl}{l} + \frac{1}{\text{Log } r} \left(\frac{dr}{r} + m \right).$$

r représente le coefficient de réduction de lumière soit $\frac{J_1}{J_0}$, m est l'erreur relative commise dans l'appréciation de l'égalité d'opacité de deux plages au microphotomètre (m est de l'ordre de $\frac{1^5}{200}$).

Il semblerait avantageux de travailler avec une valeur de r considérable, c'est-à-dire d'opérer avec une couche épaisse de substance absorbante. Cela augmenterait la valeur de $\text{Log } r$ qui figure au dénominateur dans le deuxième terme de l'expression $\frac{dK}{K}$ mais on augmenterait en même temps l'erreur relative $\frac{dr}{r}$ de sorte que, écrit Ribaud « avec un mode de réduction donné, la sensibilité dans la mesure d'un coefficient d'absorption sera maximum pour une valeur convenable de l'épaisseur absorbante ».

Cette valeur convenable, aussi bien dans le dispositif de réduction par nicols, que dans la méthode par diaphragmes, correspond à des coefficients r de l'ordre de $\frac{1}{50}$. J'utilise, pour mes mesures, des épaisseurs de brome de l'ordre de

deux microns. Pour une telle épaisseur, la densité optique maximum du brome vaut 1,32. Elle correspond à un coefficient de réduction r de l'ordre de $\frac{1}{20}$ que l'on peut espérer mesurer à $\frac{1}{100}$ près. Il en résulte que :

$$\frac{dK}{K} = \frac{dl}{l} + \frac{1}{3} \left(\frac{1}{100} + \frac{1}{200} \right),$$

$$\frac{dK}{K} = \frac{dl}{l} + \frac{1}{200}.$$

L'erreur prépondérante est celle commise sur la mesure de l'épaisseur absorbante.

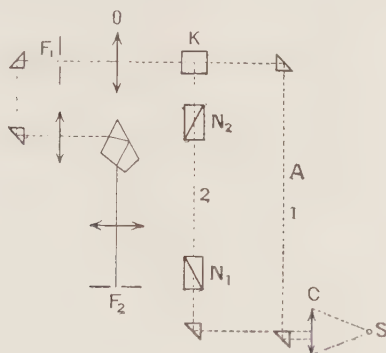


Fig. 1.

La méthode d'affaiblissement par absorption, que je me proposais d'utiliser au début de mes recherches, m'a conduit à étudier les coefficients d'absorption de quelques solutions colorées et surtout à surveiller photométriquement l'altération possible de ces solutions. Dans ce but, je me suis servi, pour des observations visuelles, du spectrophotomètre Jobin-Yvon (48) sur la précision duquel on peut faire les remarques suivantes.

L'appareil est construit d'après le schéma ci-dessus (fig. 1) : le faisceau émis par la source S se divise en deux à la sortie de l'objectif C : une partie traverse l'absorbant A, le cube

de Lummer K et forme, sur la fente F_1 , une image de la source S. La deuxième partie du faisceau traverse successivement un nicol N_1 monté sur un cercle divisé mobile, un nicol fixe N_2 , le cube photométrique et forme en F_1 une image de S confondue avec l'image précédente. F_1 est la fente d'un spectroscopie à collimateur coudé du type à déviation constante dont le spectre se projette dans le plan F_2 où l'on dispose une fente délimitant une étroite bande spectrale. Derrière cette fente, on place un viseur (dit viseur de plage) à travers lequel on regarde l'image du cube amenée à distance convenable grâce à la lentille O. On égalise l'éclat des deux plages photométriques du cube de Lummer en tournant convenablement le nicol N_1 .

Soit G le grandissement linéaire de tout le système optique interposé entre la source lumineuse S (d'éclat ε et de surface utile σ) et l'œil. L'indice 1 est réservé au trajet lumineux traversant le milieu dont on veut mesurer le coefficient d'absorption, l'indice 2 au trajet des nicols. L'opacité totale du trajet 1 étant W et α l'angle des nicols au moment de l'égalité d'éclat des plages, l'éclat de la plage 1 a pour expression $\frac{\varepsilon \sigma_1 G_1^2}{W}$ et l'éclat de la plage 2 vaut $\frac{\varepsilon \sigma_2 G_2^2}{\frac{2}{\sin^2 \alpha}}$. L'égalité

de ces deux éclats entraîne $W = \frac{\mu}{\sin^2 \alpha}$, si l'on pose

$\mu = \frac{\sigma_1 G_1^2}{\sigma_2 G_2^2}$; la densité optique du trajet 1 a pour expression :

$$N = \log \mu + 2 \log \sin \alpha.$$

En recommençant les mesures, après suppression de l'absorbant, on détermine un nouvel angle de nicols β et une densité :

$$n = \log \mu + 2 \log \sin \beta,$$

la densité cherchée de l'absorbant vaut :

$$\Delta = N - n = 2 \log \sin \alpha - 2 \log \sin \beta.$$

Sensibilité de la méthode. — L'œil n'apprécie pas rigoureusement l'égalité de deux éclats, la détermination des angles α et β comporte une certaine erreur, les mesures ne se font pas en lumière monochromatique mais en utilisant une portion de spectre continu dont la longueur d'onde moyenne n'est connue d'ailleurs qu'approximativement. Ce spectre n'est pas absolument pur car la fente a une largeur finie et le monochromateur donne de la lumière diffuse. Voyons comment la mesure Δ est affectée par ces diverses causes d'erreur.

1° *Appréciation de l'égalité d'éclat des plages.* — Un œil bien exercé n'aperçoit pas de différence entre deux éclairagements dont la différence tombe au-dessous de $\frac{1}{100}$ de la valeur de l'un d'entre eux. Il en résulte qu'entre la valeur mesurée α et la valeur véritable α' existe la relation :

$$\sin^2 \alpha = \sin^2 \alpha' \left(1 \pm \frac{1}{100} \right).$$

On commet donc sur N l'erreur absolue $\log \left(1 \pm \frac{1}{100} \right)$ soit $\pm 0,0043$. Il en est de même pour n , de sorte que Δ subit l'erreur relative :

$$\frac{d\Delta}{\Delta} = \frac{0,0086}{2 \log \sin \alpha - 2 \log \sin \beta}.$$

2° *Détermination des angles α et β .* — Le cercle divisé qui entraîne le nicol polariseur permet la mesure d'un angle à deux minutes près de sorte que $d\alpha = d\beta = 2$ minutes :

$$dN = \frac{2}{2,3 \operatorname{tg} \alpha} . d\alpha \quad dn = \frac{2}{2,3 \operatorname{tg} \beta} . d\beta.$$

Pour diminuer l'erreur sur Δ , il y a intérêt évident à rendre négligeable le terme $\log \sin \beta$ c'est-à-dire à opérer dans des conditions telles que l'angle β soit voisin de 90° .

Si l'appareil est utilisé dans ces conditions favorables,

l'erreur relative sur Δ provenant des imperfections précédentes est telle que :

$$\frac{d\Delta}{\Delta} = \frac{\frac{1}{2,3} \left(0,02 + 2 \frac{dx}{\lg x} \right)}{2 \operatorname{colog} \sin \alpha}.$$

On calcule aisément l'angle α qui rend minimum cette expression. On trouve que, pour $dx = 2$ minutes, cet angle α est voisin de 5° . L'erreur relative est alors de 0,007. Si l'angle α vaut 10° et si β est compris entre 70° et 90° , l'erreur relative sur Δ est encore de l'ordre de $\frac{1}{100}$. Pour $\alpha = 45^\circ$ et $\beta = 90^\circ$ l'erreur relative sur Δ atteint $\frac{3}{100}$.

3° *Détermination de la longueur d'onde.* — Sur les bords d'une bande d'absorption la variation de Δ en fonction de λ est très accusée. Par exemple, pour une solution décinormale de sulfate de cobalt, dans l'intervalle $0 \mu 530 - 0 \mu 370$, une incertitude de 2 angströms sur la longueur d'onde entraîne une erreur relative de $\frac{1}{100}$ pour la densité.

Le cercle qui commande la rotation du prisme à déviation constante permet d'apprécier le quart de $m\mu$ à l'estime. Mais, à cause des imperfections de réglage du monochromateur, il est prudent d'admettre que chaque longueur d'onde est connue avec une incertitude de 3 à 4 angströms.

5° *Hétérogénéité de la lumière.* — Au lieu d'une source monochromatique, on utilise la plage spectrale comprise entre deux volets mobiles de largeur 2α angströms comprise entre les deux valeurs extrêmes λ_1 et λ_2 dont la valeur moyenne est λ_m . A chaque longueur d'onde de cet intervalle spectral, correspond une densité Δ de la forme $\Delta = K\lambda + \Delta_0$.

K représentant la pente de la courbe $\Delta = f(\lambda)$ au voisinage de la valeur λ_m . Supposons β négligeable de sorte que $\Delta = N$. Les éclats de la plage 1 et de la plage 2 ont respecti-

vément pour expression $\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\varepsilon \sigma_1 G_1^2}{W} d\lambda$ et $\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\varepsilon \sigma_2 G_2^2}{2} \sin^2 \alpha d\lambda$, ε et W étant des fonctions de λ , les autres grandeurs étant des constantes. On peut admettre que ε ne varie pas sensiblement dans l'intervalle $\lambda_1 - \lambda_2$. Appelons λ_0 la longueur d'onde de la lumière monochromatique pour laquelle, sans modifier l'angle α , l'égalité d'éclat des plages serait rigoureusement réalisée. W_0 est l'opacité du trajet 1 correspondant à λ_0 et l'on peut écrire :

$$\frac{\varepsilon \sigma_1 G_1^2}{W_0} = \frac{\varepsilon \sigma_2 G_2^2}{2} \sin^2 \alpha,$$

de sorte que :

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{d\lambda}{W} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{d\lambda}{W_0}.$$

Or :

$$W = 10^{K\lambda + \Delta_0} \quad \text{et} \quad W_0 = 10^{K\lambda_0 + \Delta_0}$$

En intégrant et en remarquant que :

$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda_2 - \lambda_m = a \\ \lambda_m - \lambda_1 = a \\ \lambda_1 - \lambda_m = d\lambda \end{array} \right.$$

on obtient :

$$(1) \quad \frac{1}{K.2,3} \left(10^{Ka} - \frac{1}{10^{Ka}} \right) = \frac{2a}{10^{Kd\lambda}}.$$

Cette relation fournit la valeur $d\lambda$ de l'erreur que l'on commet lorsque, ayant réalisé l'égalité d'éclat, on adopte pour longueur d'onde, la valeur moyenne λ_m de la plage spectrale au lieu de la valeur exacte λ_0 .

Evidemment, cette erreur est d'autant plus faible que K et a sont plus petits. Elle n'intervient pas sur la crête d'une bande d'absorption. Sur les bords, pour une valeur de K de

l'ordre de $\frac{1}{100}$ et α de l'ordre d'une vingtaine d'angströms. αK est assez petit pour qu'on puisse écrire l'égalité (1) sous la forme :

$$-d\lambda = \frac{\alpha^2 K.2,3}{6}.$$

L'incertitude sur la longueur d'onde est de l'ordre de l'angström soit une erreur relative de $\frac{1}{200}$ sur la densité.

6° *Impureté du fragment de spectre utilisé* — On ne peut travailler qu'avec une fente assez large, sinon la quantité de lumière qui parvient à l'œil est insuffisante. La largeur pratique est telle que la raie jaune du sodium est à peine dédoublée. L'expérience montre que l'égalité d'éclat des plages étant réalisée avec une fente très fine, cette égalité cesse si on élargit la fente.

L'angle α est donc une fonction de la largeur e de la fente. Toutes mes mesures ont été faites avec une largeur de fente rigoureusement invariable.

Enfin le spectre est délavé par de la lumière diffuse impossible à supprimer. C'est l'inconvénient bien connu des monochromateurs.

En résumé, si on utilise l'appareil dans les conditions les plus favorables, α voisin de 5° , β voisin de 90° , fente F_1 de largeur invariable, intervalle d'une trentaine d'angströms entre les volets F_2 , on peut espérer mesurer une densité optique de l'ordre de 2, à $\frac{1}{100}$ près, pour les longueurs d'onde correspondant à la crête d'une bande d'absorption, à 2 ou 3 o/o près, pour les longueurs d'onde relatives aux bords de la bande.

TROISIÈME PARTIE

RÉSULTATS DES MESURES D'ABSORPTION CONTINUE

CHAPITRE PREMIER

Recherches sur quelques solutions pouvant servir d'étalons photométriques.

Les résultats des mesures sur les spectres d'absorption des solutions colorées font ressortir l'influence considérable de la concentration et de la température sur la valeur des coefficients d'extinction. Cependant, même si l'on compare les résultats relatifs à une même solution prise dans des conditions identiques de température et de concentration, des discordances apparaissent. Par exemple, l'absorption du sulfate de cuivre suit la loi de Beer ; cette absorption a été quantitativement étudiée dans le spectre visible par Grünbaum (49) Ewan (50) Müller (51) Moore (52) Houston (53). Tandis que les mesures de Müller concordent avec celles de Grünbaum, les résultats d'Ewan accusent, avec les chiffres de Grünbaum, des discordances atteignant jusqu'à 40 o/o de la valeur du coefficient d'absorption. Grünbaum, dont les mesures passent pour très soignées, en arrive à douter de la loi fondamentale des épaisseurs. Il indique aussi la nécessité de filtrations fréquentes pour éliminer les poussières. Moore écrit que les solutions paraissent s'altérer en vieillissant : les unes deviennent plus transparentes, d'autres plus sombres ; aussi l'auteur ne travaille-t-il que sur des solutions fraîchement préparées, maintenues au repos pendant au moins une heure. Il est quelquefois possible d'expliquer théoriquement,

par l'hydrolyse par exemple, cette variation de transparence avec le temps. L'hydrolyse lente des sels [Tian (56)] est un phénomène fréquent que l'on observe surtout lorsque l'acide ou la base sont faibles et qui se poursuit d'une manière encore fort sensible même après plusieurs mois.

Il est cependant bien intéressant d'utiliser des solutions salines colorées, dans la technique photométrique. Fabry (54) par exemple a indiqué une solution pratique du problème de la photométrie hétérochrome par l'emploi d'un étalon secondaire constitué par un liquide absorbant. Dans le même but, Ives et Kingsburg (55) ont fait usage d'une solution de bichromate de potasse et d'une solution de sulfate de cuivre.

Il m'a donc paru nécessaire, tout en procédant à la mesure quantitative des spectres d'absorption de certaines solutions, d'étudier photométriquement les altérations possibles de ces spectres en fonction du temps.

Dans une première série de recherches expérimentales où je me préoccupais surtout de l'influence éventuelle du vieillissement sur l'absorption des solutions, je me suis contenté de préparer mes liqueurs avec des produits chimiquement purs de bonne marque, sans considérer comme essentiel le contrôle chimique de ces produits. Les solutions étaient filtrées et conservées (sauf exception qui sera mentionnée) dans des flacons de verre ordinaire bouchés à l'émeri. Je me suis servi de cuves d'épaisseurs diverses (4 cm., 10 cm., 20 cm., 36 cm.) selon l'intensité de l'absorption, de manière à mesurer chaque fois des densités optiques de l'ordre de 1,5, 2, condition nécessaire pour obtenir une précision de l'ordre du centième. Le spectrophotomètre Yvon dont je disposais n'a pas permis l'emploi de cuves de dimensions supérieures à 36 cm.. Il en est résulté que les faibles coefficients d'absorption n'ont pas été mesurés avec la même précision que les autres. — Je donne, en fonction de la longueur d'onde, la grandeur du coefficient d'extinction ϵ

Absorption d'une solution aqueuse décimale de sulfate de cuivre.

Longueurs d'onde	1	2	3	4		5	6	7		8	9	10
	1 heure ε	2 jours ε	33 jours ε	1 heure ε	45 jours ε	2 mois ε	2 m. 1/2 ε	1 heure ε	2 m. 1/2 ε	40 mois ε	43 mois ε	41 mois ε
0,520											0,003	0,003
0 546										0,008		0,009
0 560	0,013	0,0125	0,0125			0,0122				0,0126	0,0128	0,013
0 580	0,025	0,023	0,022	0,025	0,025	0,023	0,0235	0,025	0,025	0,024	0,0238	0,025
0 590						0,031	0,032	0,033	0,033	0,033	0,0325	0,034
0 600	0,044	0,042	0,043	0,044	0,044	0,042	0,0425	0,044	0,0435	0,043	0,043	0,044
0 610						0,055				0,057	0,057	0,0575
0 620										0,073		
0 630	0,095	0,090	0,090				0,094			0,093		
0 640							0,117			0,116	0,115	
0 650	0,0145	0,141	0,143				0,146			0,143		
0 670	0,0191									0,191	0,190	
0 690										0,250	0,252	

des solutions (densité optique d'une épaisseur absorbante de 1 cm.). Toutes les séries de mesures se trouvent rassemblées dans les tableaux comparatifs suivants, où figurent, avec les diverses valeurs de ε , l'âge des solutions examinées et leur température au moment des observations.

A. Absorption d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre SO_4Cu , $5\text{H}_2\text{O}$ décimale (12 gr. 486 par litre). — Trois pesées de 12 gr. 486 ont été prélevées simultanément sur le même échantillon de sulfate de cuivre pur Poulenc pour analyses mais la mise en solution n'a pas été faite au même instant. Il a donc été possible de procéder, au même moment, à l'étude comparée d'une solution fraîche et de la même solution âgée de 45 jours ou de 2 mois 1/2. Les résultats sont inscrits dans les colonnes 4 et 7 du tableau ci-dessus.

Les solutions étendues de sulfate de cuivre paraissent donc inaltérables. Elles présentent, en outre, l'avantage de suivre rigoureusement la loi de Beer. Voici, par exemple, les coefficients d'extinction ε d'une solution de sulfate de cuivre un tiers normale ($\frac{N}{3}$) observés au spectrophotomètre Yvon. J'inscris dans la dernière colonne du même tableau, les coefficients ε calculés à partir des solutions $\frac{N}{10}$ précédemment étudiées, le calcul étant effectué en appliquant la loi de Beer.

Solution $\frac{N}{3}$ (41 g. 62 par litre) de sulfate de cuivre.

Longueurs d'onde	ε mesuré	ε calculé
0,520	0,011	0,010
0 540	0,024	0,025
0 560	0,045	0,0435
0 580	0,084	0,083
0 600	0,145	0,144
0 610	0,190	0,190
0 620	0,245	0,247
0 640	0,390	0,387

B) Absorption d'une solution aqueuse de chlorure de cuivre
 CuCl_2 , $2\text{H}_2\text{O}$ décinormale (8 g. 526 par litre).

Longueurs d'onde	1	2	3	4	5	6
	1 heure $t = 22^\circ$ ε	9 jours $t = 25^\circ$ ε	20 jours $t = 28^\circ$ ε	3 ans 5 mois $t = 22^\circ$ ε	3 ans 5 mois $t = 22^\circ$ ε	3 ans 5 mois $t = 17^\circ$ ε
0,520	0,0029			0,0020	0,0025	0,0028
0 546	0,0077			0,0074	0,0076	0,0080
0 560	0,0123	0,012		0,0128	0,0123	0,0128
0 570		0,017				
0 580	0,023		0,0235	0,024	0,0234	0,0238
0 590	0,031	0,031	0,032	0,0325	0,0317	0,0323
0 600	0,041	0,041	0,042	0,043	0,0420	0,042
0 610	0,054	0,055		0,056	0,055	0,055
0 620				0,073	0,0736	
0 630		0,090				
0 640		0,114	0,116	0,120		
0 650		0,144	0,145	0,147		
0 660				0,174		
0 680				0,246		
0 690				0,285		
0 700				0,310		

C) Absorption d'une solution aqueuse d'acétate de cuivre
 $(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)_2\text{Cu}$, H_2O 1/5 normale (19 g. 963 par litre).

Longueurs d'onde	1 heure $t = 22^\circ$ ε	8 jours $t = 25^\circ$ ε	3 ans 5 mois $t = 22^\circ$ ε
0,490	0,012	0,0115	0,0105
0 500	0,016	0,015	0,014
0 520	0,034	0,032	0,032
0 530	0,0504	0,0507	0,050
0 540			0,073
0 550			0,114
0 560			0,165
0 570			0,229
0 580			0,307
0 590			0,409
0 600			0,534

On voit que les spectres d'absorption des trois solutions cuivriques étudiées se sont maintenus invariables pendant plus de trois ans. Les graphiques suivants (fig. 2) représentent, à la

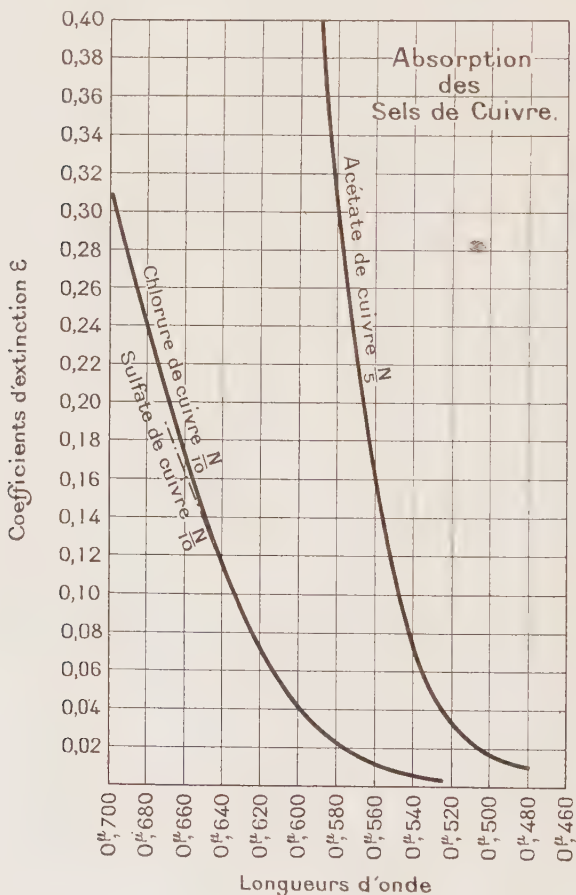


Fig. 2.

même échelle, les coefficients d'extinction des trois solutions en fonction de la longueur d'onde. Il apparaît que les courbes relatives au sulfate et au chlorure se superposent presque

rigoureusement, les deux solutions étant étudiées sous la même concentration moléculaire. Cette absorption spécifique de l'ion cuivre, commune à la solution sulfatée et à la liqueur chlorhydrique, varie considérablement dans la solution acétique ou alors, si l'on admet l'invariance de l'absorption propre de l'ion cuivre, il faut supposer que la solution d'acétate de cuivre s'écarte d'une façon anormale de la loi de Beer.

D) Absorption d'une solution aqueuse de sulfate de cobalt $\text{SO}_4\text{Co}_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ décinormale (14 g. 058) par litre.

Longueurs d'onde	1 heure $t = 17^0\text{C}$ ε	5 jours $t = 17^0$ ε	8 jours $t = 18^05$ ε	2 mois $t = 22^0$ ε	2 m. 21 j. $t = 28^0$ ε	43 mois $t = 19^0$ ε
0 460	0, 132					0, 128
0 480					0, 179	0, 178
0 490						0, 196
0 500	0, 210				0, 217	0, 214
0 505						0, 218
0 510	0, 222				0, 229	0, 224
0 520	0, 217				0, 220	0, 212
0 530					0, 186	
0 540	0, 143	0, 142			0, 146	0, 134
0 550					0, 101	
0 560	0, 064	0, 063	0, 063	0, 065		0, 060
0 565					0, 052	
0 570					0, 041	
0 580				0, 026	0, 026	0, 024
0 590						0, 020
0 600	0, 019	0, 018	0, 018	0, 018	0, 018	
0 610				0, 0165	0, 0168	0, 0167
0 650	0, 015	0, 014	0, 014	0, 014		
0 670				0, 011		
0 700	0, 009					0, 010

E) Absorption d'une solution aqueuse de chlorure de cobalt
 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ décimale (11 g. 895 par litre).

Longueurs d'onde	1 heure $t = 16^{\circ}5$ °	1 jour $t = 17^{\circ}$ °	4 jours $t = 16^{\circ}5$ °	11 jours $t = 16^{\circ}5$ °	1 mois 23 jours $t = 21^{\circ}$ °	2 mois 4 jours $t = 22^{\circ}$ °	3 mois $t = 28^{\circ}\text{C}$ °	3 ans 7. mois $t = 20^{\circ}\text{C}$ °
0 μ 460			0,145					
0 480							0,203	
0 500	0,225	0,222	0,220				0,229	0,230
0 510	0,244	0,240	0,239				0,240	
0 520	0,237	0,230					0,231	0,219
0 530							0,200	
0 540		0,153	0,152				0,153	0,138
0 560		0,070	0,068	0,067	0,0675	0,069		0,062
0 565							0,055	
0 570					0,043		0,043	0,039
0 580					0,0279	0,028	0,028	0,026
0 590								0,021
0 600		0,020	0,019	0,019	0,0185	0,019	0,019	
0 610						0,017	0,018	0,017
0 620					0,016			
0 650			0,016	0,016	0,015	0,0145		0,0147
0 670						0,011		
0 700					0,007			0,007

Les deux solutions de sels de cobalt subissent une altération à peine sensible au bout de 3 ans. Il se produit, pour toutes les longueurs d'onde, une diminution générale du coefficient d'extinction qui, sans être considérable, atteint jusqu'à $\frac{1}{10}$ de la valeur de ce coefficient. Les mesures sont traduites graphiquement par les courbes suivantes (fig. 3). On remarque, ce qui résultait déjà d'un travail de Houston, que la place du maximum d'absorption dans le spectre est la même pour les divers sels cobaltiques.

L'opacité maximum, pour la radiation 0 μ 510, est légèrement plus grande pour le chlorure que pour le sulfate.

F) Absorption d'un mélange à volumes égaux de sulfate de cuivre décimal et de chlorure de cobalt décimal.

1 Longueurs d'onde	2 Solution fraîche $t = 21^{\circ}\text{C}$ ε	3		4 Solution de 3 ans 6 mois $t = 20^{\circ}\text{C}$ ε	5 ε calculé
		Solution fraîche $t = 19^{\circ}\text{C}$ ε	Solution âgée de 1 mois $t = 19^{\circ}\text{C}$ ε		
0,460				0,067	0,072
0,480				0,093	0,10
0,490				0,104	0,11
0,500				0,113	0,116
0,510	0,122			0,119	0,122
0,520				0,112	0,116
0,550	0,056	0,056	0,055	0,055	0,056
0,560	0,0415	0,042	0,041	0,038	0,041
0,570				0,029	0,031
0,580				0,0255	0,026
0,590				0,0273	0,0275
0,600	0,033	0,033	0,030	0,030	0,032
0,610				0,037	0,037
0,620				0,0448	0,045
0,630				0,0539	0,0545
0,640				0,0615	0,0655
0,650	0,080			0,077	0,078
0,670				0,101	0,101
0,680				0,116	0,115
0,690				0,130	0,129

La colonne 3 du tableau contient les résultats d'une étude comparée exécutée au même instant et dans les mêmes conditions expérimentales sur une solution fraîche et sur un mélange âgé d'un mois.

Le mélange est resté inaltéré pendant au moins un mois. En trois ans et demi, un très léger dépôt verdâtre s'est formé et il semble bien que dans tout le spectre les coefficients d'absorption aient subi une légère diminution ce qui confirme l'altération déjà mentionnée de l'absorption cobaltique. Dans une dernière colonne du tableau précédent, j'inscris les coefficients d'extinction calculés en faisant la somme des coefficients d'extinction des solutions composantes. On voit que l'absorption du mélange de solutions étendues satisfait

à une loi d'additivité s'il n'intervient pas de réactions chimiques. Peut-être ne serait-il pas impossible d'imaginer des mélanges se rapprochant de la solution optiquement neutre c'est-à-dire de la solution dont l'absorption serait la même pour toutes les longueurs d'onde. Un tel filtre optique serait bien précieux. Aucun liquide connu ne possède d'absorption ressemblant même de très loin à l'absorption neutre.

G) Absorption d'une solution aqueuse de sulfate de nickel $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ décinormale (14 g. 043 par litre).

Longueurs d'onde	1 heure $t = 17^0 \text{ C.}$	5 jours $t = 17^0$	8 jours $t = 19^0$	10 jours $t = 16^05$	2 mois $t = 22^05$	3 ans 7 mois $t = 18^0$
0,460	0,018					0,0178
0 470						0,013
0 480						0,0058
0 490						0,0031
0 500	0,003					0,0023
0 510						0,0025
0 520						0,003
0 540						0,006
0 550			0,007			"
0 560		0,009				0,0094
0 580						0,0179
0 590						0,024
0 600	0,032	0,0305	0,033		0,0295	0,030
0 610					0,040	0,043
0 620					0,052	0,055
0 630			0,069			0,068
0 650	0,088	0,088	0,090	0,091		0,088
0 660						0,099

II. Absorption d'une solution aqueuse de chlorure de nickel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ décinormale (11 gr. 885 par litre). — Deux pesées de 11 gr. 885 sont prélevées au même instant sur le même échantillon de chlorure de nickel pur Poulenc. Leur mise en solution est faite à 3 ans, 6 mois d'intervalle. L'étude comparée des deux liqueurs, dans les mêmes conditions expérimentales fournit les résultats de la colonne 3.

Longueurs d'onde	1	2	3	
	Solution fraîche $t = 22^{\circ}7$	Solution de 3 ans 5 mois $t = 17^{\circ}$	Solution de 3 ans 6 mois $t = 17^{\circ}$	Solution fraîche $t = 17^{\circ}$
0 μ 460		0,017	0,0153	0,0150
0 470	0,012			
0 480	0,008			
0 490				0,0058
0 500		0,0052	0,0054	0,0053
0 510		0,0055	0,0058	0,0059
0 520	0,006	0,0063	0,0063	0,0063
0 540		0,0077	0,0079	0,0080
0 546	0,007	»	»	
0 560		0,0098	0,0093	0,0094
0 580		0,0168	0,0169	0,0167
0 590	0,021	0,0234	0,0228	0,0226
0 600	0,028	»	»	»
0 610	0,038	0,041	0,0405	0,040
0 620	0,049	0,0529	0,0519	0,051

Les solutions de nickel sont optiquement inaltérables. En représentant par un graphique (fig. 3) l'absorption du sulfate et du chlorure de nickel, sous la même concentration moléculaire, on constate que les deux courbes se superposent. L'absorption spécifique de l'ion nickel est invariable.

I. Absorption des solutions aqueuses de chromate de potassium. — Les solutions diluées de ce sel sont difficiles à observer par photométrie visuelle, parce que l'absorption ne commence à devenir notable (même sous l'épaisseur maximum compatible avec les dimensions du spectrophotomètre Yvon) que pour les longueurs d'onde inférieures à 0 μ 500, pour lesquelles l'égalité de deux éclaircissements est difficile à préciser; d'autre part, les coefficients d'absorption sont très rapidement variables avec les longueurs d'onde. Peut-être faut-il voir là la raison des discordances qui apparaissent dans les mesures obtenues par divers observateurs. Voici, par exemple, les chiffres publiés par Grünbaum (49) et par Müller (57) sur l'absorption d'une solution de chromate de potassium à 36 g. 07 par litre de solution; température 20° C.

Densité optique
d'une épaisseur de 1 centimètre

Longueurs d'onde	Grünbaum	Müller
0,480	2,37	»
0 492	0,828	0,548
0 501	0,329	»
0 5016	»	0,270
0 5086	»	0,081
0 509	0,124	»
0 521	0,0283	0,017
0 538	0,0027	»

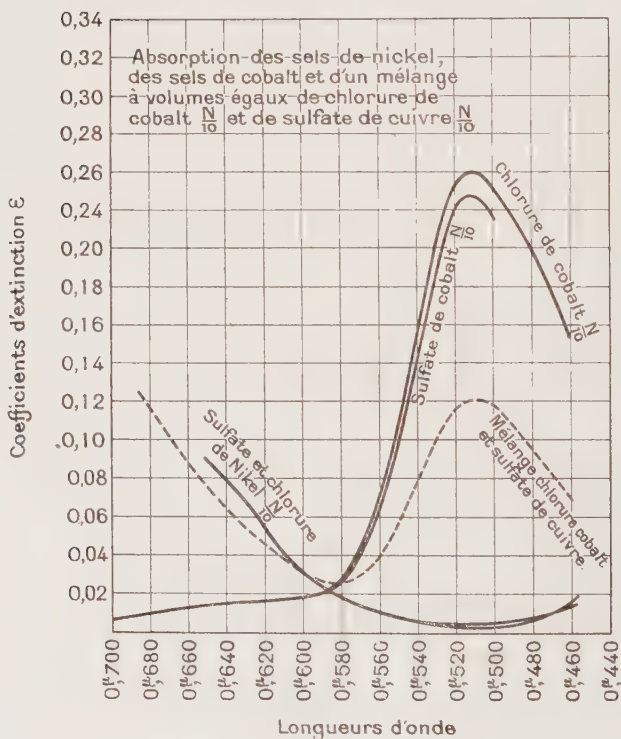


Fig. 3.

Grünbaum indique que l'absorption ne se maintient invariable que pendant deux jours et, en exécutant, pour chaque

longueur d'onde, des mesures sous des épaisseurs diverses, il ne trouve pas la même valeur pour le coefficient d'extinction. C'est pour les petites longueurs d'onde que ces divergences avec la loi fondamentale sur les épaisseurs seraient le plus graves mais Müller n'arrive pas à confirmer les observations de Grünbaum.

Mes mesures se rapportent à une solution aqueuse de chromate de potassium décinormale (19 gr. 4 pour un litre) et à des liqueurs de concentrations $\frac{1}{1000}$, $\frac{1}{2000}$, $\frac{1}{8000}$.

Solution de chromate de potassium à 19 gr. 4 par litre

			Comparaison d'une solution fraîche et d'une solution de 3 ans 8 mois dans des conditions expérimentales identiques et au même instant	
Longueurs d'onde	Solution fraîche $t = 16^0$	3 ans 8 mois $t = 16^0$	fraîche $t = 17^0$	3 ans 8 mois $t = 17^0$
0,500	0,22	0,22	»	»
0 510	0,067	0,066	»	»
0 520	0,021	0,022	0,020	0,022
0 530	0,0064	0,0069	0,0063	0,007
0 540	0,0027	»	0,0024	0,002
0 550	»	»	0,0007	»

Aux erreurs d'expérience près, il semble bien que les résultats indiquent une absorption constante en fonction du temps.

Solution de chromate de potassium à 1 gr. de sel par litre

Longueurs d'onde	Solution fraîche $t = 12^{\circ}5$	Solution maintenue 8 jours dans du verre ordinaire $t = 13^{\circ}5$	Solution conservée 3 mois dans du verre ordinaire et 3 ans dans du verre pyrex $t = 13^{\circ}$	Solution maintenue 6 jours dans du verre pyrex $t = 10^{\circ}8$	Solution conservée 3 ans dans du verre pyrex $t = 13^{\circ}$
0,490	0,040	0,041	0,0497	0,040	0,049
0 500	0,016	0,018	0,023	0,016	0,022
0 510	0,0075	0,0077	0,010	»	0,010
0 520	0,004	0,0038	0,0047	»	0,0048
0 540	0,0014	»	»	»	»

La solution de chromate de potassium s'est altérée au contact du verre pyrex. Ce verre très acide, a peut-être provoqué la formation d'un peu de bichromate de potassium dont la solution, comme on sait, est plus absorbante que le chromate pour la fin bleue du spectre visible. En tout cas le phénomène n'est pas dû à une concentration de la solution par évaporation d'eau, ce que pourrait laisser supposer un séjour de 3 ans dans une fiole non bouchée à l'émeri. J'ai dosé le chrome dans la liqueur ancienne et j'ai rigoureusement trouvé une concentration de 1 gr. de chromate par litre.

Le pyrex n'est d'ailleurs pas le seul verre au contact duquel la liqueur puisse, à la longue, s'altérer. Une solution de chromate de potassium à $\frac{1}{1000}$ conservée plus de quinze ans dans un flacon ordinaire bouché à l'émeri a présenté les coefficients d'extinction suivants :

Longueurs d'onde	Coefficients d'extinction
0,490	0,033
0 500	0,0115
0 510	0,0046
0 520	0,0019
0 540	0,0005

Solution de chromate de potassium à 0 gr. 5 de sel par litre

Longueurs d'onde	Solution fraîche $t = 14^{\circ} = C$	Solution conservée 12 jours dans du verre ordinaire $t = 13^{\circ}$	Solution maintenue 3 ans 4 mois dans du verre ordinaire	Solution maintenue 3 ans dans du verre pyrex $t = 14^{\circ}$	Solution conservée 3 ans 1 mois dans du verre pyrex $t = 10^{\circ}$
0,480	0,050	0,051	0,049	0,066	0,07
0 490	0,0205	0,022	0,019	0,029	0,03
0 500	0,009	0,009	0,008	0,015	0,015
0 510	0,004	0,004	»	0,007	0,0079
0 520	0,002	0,0018	»	0,0036	»

La solution à $\frac{1}{2000}$ est, comme on voit, trop transparente pour que, même sous l'épaisseur maximum (36 cm.) utilisable dans le spectrophotomètre Yvon, on puisse obtenir, avec une précision de l'ordre du centième, les coefficients d'extinction mesurés. Néanmoins, les mesures ayant été faites dans les mêmes conditions expérimentales, les chiffres précédents ne laissent aucun doute sur l'augmentation d'opacité que provoque le vieillissement dans du verre pyrex.

Quelle que soit la nature de l'altération qui se produit, l'expérience montre qu'elle est négligeable, si l'on s'en tient à des solutions de chromate de potassium n'ayant pas plus de quelques mois de préparation. J'ai trouvé commode d'utiliser de telles solutions pour affaiblir, par absorption, des faisceaux violets et ultra-violets dans l'étude du spectre d'absorption

du brome. J'ai donc déterminé, par photométrie photographique, les spectres d'absorption violets et ultra-violets de quelques solutions étendues de chromate de potassium.

Ces solutions ont été préparées avec un sel acheté chimiquement pur, mais que j'ai cru prudent de purifier par une dizaine de cristallisations fractionnées. Cette précaution n'était pas superflue, bien que la pureté fût garantie par une des plus grandes firmes de produits chimiques. Les diverses solutions ont été obtenues avec de l'eau soigneusement distillée. Une étude préalable, à la balance, de toutes mes fioles et pipettes jaugées, avait permis de m'assurer que mon matériel de mesures volumétriques méritait confiance.

L'étude d'une série de 10 clichés permet de dresser les tableaux suivants :

*Coefficients d'extinction ε
d'une solution de chromate de potassium à $\frac{1}{8000}$.*

Longueurs d'onde	Solution fraîche $t = 11^{\circ}5$ ε	Solution de 63 jours $t = 13^{\circ}$ ε	Solution de 67 jours $t = 11^{\circ}2$ ε	Solution de 78 jours $t = 11^{\circ}$ ε	Solution de 80 jours $t = 12^{\circ}$ ε
0,2390	1,81			1,87	
0 392	1,70			1,71	
0 3955	1,39			1,385	
0 399	1,101			1,10	
0 400	1,03	1,01	1,01	1,02	
0 401	0,99	»	»	0,994	
0 403	0,84	0,84	0,83	0,89	
0 4046	0,75	0,73	0,75	0,76	
0 407	0,62	0,62	0,62		
0 4099	0,53	0,52	0,53		
0 4125	0,46	0,47	0,46		0,47
0 413	0,464	»	»		0,46
0 4195	0,348	0,36	0,35		0,355
0 4235	0,305	0,30	0,30		0,31
0 4305	0,24	0,23	0,256		0,25
0 436	0,20	0,19	0,19		0,20
0 4365	»		»		0,206
0 4385	0,185		»		0,18
0 453	0,090		0,09		0,085
0 455	0,080		0,083		0,080
0 470	0,031		»		0,028

*Coefficients d'extinction ϵ
d'une solution de chromate de potassium à $\frac{1}{2000}$.*

Longueurs d'onde	Solution fraîche $t = 11^0$ ϵ	Solution de 91 jours $t = 11^0$ ϵ
0,419	1,50	1,47
0 436	0,72	0,75
0 4595	0,213	0,218
0 470	0,113	»
0 480	0,053	»

*Coefficients d'extinction ϵ
d'une solution de chromate de potassium à $\frac{1}{1000}$.*

Longueurs d'onde	Solution fraîche $t = 10^04$ ϵ	Solution de 91 jours $t = 10^05$ ϵ
0,4125	3,94	3,84
0 419	3,07	3
0 436	1,56	1,50
0 453	0,685	0,70
0 4595	0,431	0,44
0 470	0,21	»
0 480	0,103	»

Les graphiques suivants (fig. 4) représentent, en fonction de la longueur d'onde, les coefficients d'extinction des diverses solutions aqueuses de chromate de potassium. L'étude de ces graphiques permet de vérifier que les solutions très étendues de chromate de potassium suivent très approximativement la loi de Beer. En appliquant cette loi, on calcule en effet, à partir des coefficients ϵ de la solution à $\frac{1}{1000}$, les valeurs suivantes pour les coefficients d'extinction ϵ des solutions à $\frac{1}{2000}$ et $\frac{1}{8000}$.

Longueurs d'onde	Solution à $\frac{1}{1000}$ ε observé	Solution à $\frac{1}{2000}$		Solution à $\frac{1}{8000}$	
		ε observé	ε calculé	ε observé	ε calculé
0,500	0,017	0,009	0,0085		
0,480	0,103	0,052	0,051		0,013
0,460	0,43	0,20	0,215	0,06	0,054
0,450	0,76	0,37	0,38	0,10	0,095
0,440	1,30	0,63	0,65	0,165	0,162
0,430	2	0,97	1,00	0,245	0,250
0,420	2,90	1,45	1,45	0,350	0,36
0,410				0,52	

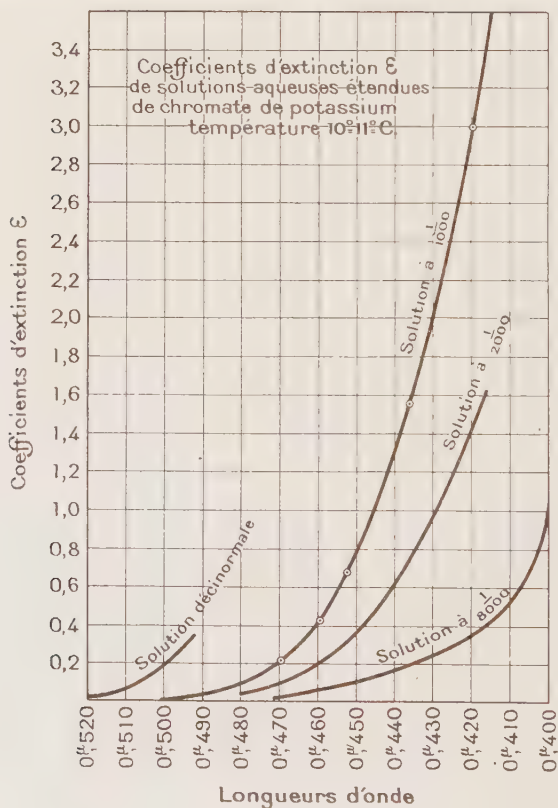


Fig. 4.

CHAPITRE II

Mesures sur l'absorption du brome liquide à la température ordinaire.

Mes premières mesures ont été faites sur un échantillon de brome provenant de l'usine de guerre de Zarzis dans le Sud Tunisien. Le liquide préparé par cette usine était obtenu par deux distillations de sorte qu'il constituait un produit commercial remarquablement pur. Des analyses répétées m'ont permis de constater que la proportion des impuretés (chlore, bromoforme, fer) n'a jamais dépassé 0,5 o/o dans les produits de Zarzis.

Je me suis servi plus tard de brome provenant de la maison Poulenc et acheté chimiquement pur; je l'ai laissé en contact avec du bromure de potassium, puis je l'ai soumis à une distillation sur l'acide sulfurique.

Enfin un essai a été conduit avec du brome rigoureusement pur que je dois à l'obligeance de M. Daure, Assistant à la Faculté des Sciences de Montpellier. Toutes les mesures exécutées sur ces divers produits ont fourni des résultats concordants.

La principale difficulté de ces mesures consistait à obtenir des clichés dont la densité optique correspondit à la région d'exposition normale. Il fallait que la densité fût comprise entre 1 et 2 environ; or, comme l'opacité du brome varie beaucoup avec la longueur d'onde, chaque cliché ne pouvait servir qu'à l'étude d'une région spectrale fort limitée. En interposant, à demeure, sur le trajet du faisceau lumineux, une cuve renfermant une solution de violet de méthyle

on élargissait un peu le domaine spectral pour lequel le cliché se trouvait compris dans les limites d'exposition normale. Le temps de pose variait suivant l'épaisseur de l'absorbant. L'expérience m'a montré l'impossibilité de réaliser des épaisseurs de brome inférieures à 1 μ . D'autre part, pratiquement, on ne peut guère dépasser une durée d'exposition de l'ordre de l'heure. Ce sont les conditions extrêmes réalisées pour l'étude ultra-violette de l'absorption du brome. Pour l'étude de la bande violette, des temps de pose de l'ordre de 10 minutes ont suffi. Avant toute opération photographique, on étudiait rapidement l'opacité de la lame de brome, dans le visible, à l'aide du spectrophotomètre Jobin-Yvon. On en déduisait une valeur approximative de l'épaisseur. Ceci permettait de déterminer le temps de pose convenable.

A. Corrections dues aux réflexions de la lumière sur les faces des cuves. — Le rapport entre l'intensité J_0 du faisceau qui aborde la cuve absorbante et l'intensité J_1 transmise par cette cuve ne représente pas l'opacité e^{Kl} de la couche de brome d'épaisseur l traversée par le faisceau. Il faut tenir compte des pertes de lumière par réflexion sur les faces en quartz de la cuve. Celle-ci présente quatre surfaces de séparation de milieux à indices différents.

En désignant par r le coefficient de réflexion sur la surface air-quartz et par R le coefficient de réflexion sur la surface quartz-brome, un calcul classique indique que le faisceau transmis J_1 a pour expression très approximative

$$J_1 = J_0 e^{-Kl} (1 - r)^2 (1 - R)^2.$$

Il existe donc, entre la densité optique réelle du brome $\frac{Kl}{2,3}$ et la densité mesurée $\log \frac{J_0}{J_1}$, la relation

$$\frac{Kl}{2,3} = \text{densité mesurée} + \log (1 - r)^2 (1 - R)^2.$$

Si le terme correctif reste le même au cours des diverses mesures faites avec des cuves d'épaisseurs variées, le graphique obtenu en portant en abscisses les valeurs $\frac{l}{2,3}$ et en ordonnées les densités mesurées correspondantes est une droite dont le coefficient angulaire représente le coefficient d'absorption K du brome. Le calcul du terme correctif est d'ailleurs possible en utilisant les formules classiques de Fresnel relatives aux coefficients de réflexion, car les indices d'extinction du brome et du quartz sont négligeables devant les indices de réfraction et ceux-ci sont connus pour les diverses longueurs d'onde.

Il est vrai [Lord Rayleigh (58)] que les pouvoirs réflecteurs calculés d'après les indices ne concordent pas toujours avec les pouvoirs réflecteurs mesurés expérimentalement. La différence, qui n'est que de 1 à 2 0/0 pour des surfaces fraîchement polies, atteint jusqu'à 30 0/0 pour des surfaces vieilles. Mais il résulte d'un travail de Königsberger (59) que pour une lame de quartz soigneusement polie, optiquement travaillée, le pouvoir réflecteur, calculé par les formules de Fresnel, représente à 0,3 0/0 environ le pouvoir réflecteur vrai déterminé expérimentalement. Ce sont de telles lames qui ont servi dans mon travail.

D'ailleurs, pour diminuer la valeur du terme correctif, je mesurais la densité obtenue en substituant, à la cuve de brome, une simple lame de quartz à faces parallèles; celle-ci transmet le faisceau d'intensité $J_0(1 - r)^2$ de sorte qu'avec ce mode opératoire la densité réelle est égale à la densité mesurée augmentée du terme correctif $\log(1 - R)^2$.

On supprime évidemment toute correction, si l'on mesure l'opacité en substituant, à la cuve absorbante, une même cuve pleine d'un liquide transparent ayant, pour chaque radiation, le même indice de réfraction que la substance absorbante. Ce sont les conditions expérimentales réalisées dans les études d'absorption des solutions colorées mentionnées

précédemment. Pour chaque mesure, on remplaçait la cuve renfermant la solution par la même cuve contenant de l'eau distillée dont la dispersion est pratiquement identique à celle de la solution étendue. De même, la dispersion du sulfure de carbone ressemble beaucoup à celle du brome dans la région spectrale visible où le sulfure de carbone est transparent; aussi, quelques essais de début sur l'opacité du brome maintenu entre glaces de verre ont-ils été conduits en substituant à la cuve de brome une cuve de sulfure de carbone.

Sept clichés avec glazebrooks ou diaphragmes comme réducteurs de lumière et trois clichés avec solutions de chromate de potassium comme affaiblisseurs ont permis de dresser le tableau suivant qui donne, pour diverses longueurs d'onde, les densités optiques ε d'une épaisseur de brome liquide de 1 cm., à la température de 16° C. J'inscris dans la dernière colonne les valeurs des indices d'absorption χ .

Longueurs d'onde	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	χ
0 2967	1,69	0,104
0 315	0,62	0,036
0 320	0,37	0,022
0 325	0,245	0,0145
0 330	0,183	0,0110
0 335	0,145	0,0089
0 340	0,125	0,0078
0 348	0,11	0,0070
0 355	0,12	0,0078
0 360	0,135	0,0089
0 365	0,165	0,0110
0 375	0,27	0,0185
0 380	0,335	0,0230
0 390	0,46	0,0330
0 400	0,57	0,0420
0 405	0,61	0,0450
0 408	0,63	0,0470
0 411	0,64	0,0480
0 417	0,66	0,0504
0 420	0,655	0,0505
0 425	0,645	0,0502

Longueurs d'onde	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	χ
0 436	0,585	0,0467
0 460	0,415	0,0350
0 480	0,30	0,0260
0 490	0,25	0,0220
0 500	0,21	0,0190
0 520	0,146	0,0140
0 540	0,096	0,0095

Les résultats des mesures sont traduits par le graphique suivant (fig. 5). On voit que, pour la bande violette, le maximum du coefficient d'extinction s'élève à la valeur 6600 pour la radiation $0 \mu 417$ (l'indice d'absorption maximum a pour valeur 0,0505 et correspond à la longueur d'onde $0 \mu 421$). Une région de transparence apparaît dans l'ultra violet avec minimum de densité optique pour la radiation $0 \mu 350$. Mais le coefficient d'extinction minimum n'est pas nul; il vaut 1100 ce qui prouve que la bande d'absorption violette est échancrée par une large bande ultra-violette. J'ai pu explorer quantitativement celle-ci jusqu'à la longueur d'onde $0 \mu 300$ et m'assurer qu'elle n'est suivie d'aucune région de transparence dans l'ultra-violet lointain accessible avec les instruments dont je disposais. Pour préciser ce résultat, j'ai constitué une lame absorbante en instillant une goutte de brome dans un appareil à anneaux de Newton. Deux lentilles de quartz de 15 mètres de distance focale composaient l'appareil. Un sertissage en cire empêchait l'évaporation rapide du brome. Cette lame absorbante, dont la variation d'épaisseur, à partir du centre, était connue, était disposée contre la fente du spectrographe en quartz éclairée par la lampe à vapeur de mercure. L'examen des clichés huilés obtenus montre que les longueurs des diverses raies spectrales vont en diminuant régulièrement à mesure que diminuent les longueurs d'onde. C'est la preuve que l'opacité du brome croît régulièrement vers l'ultra-violet lointain.

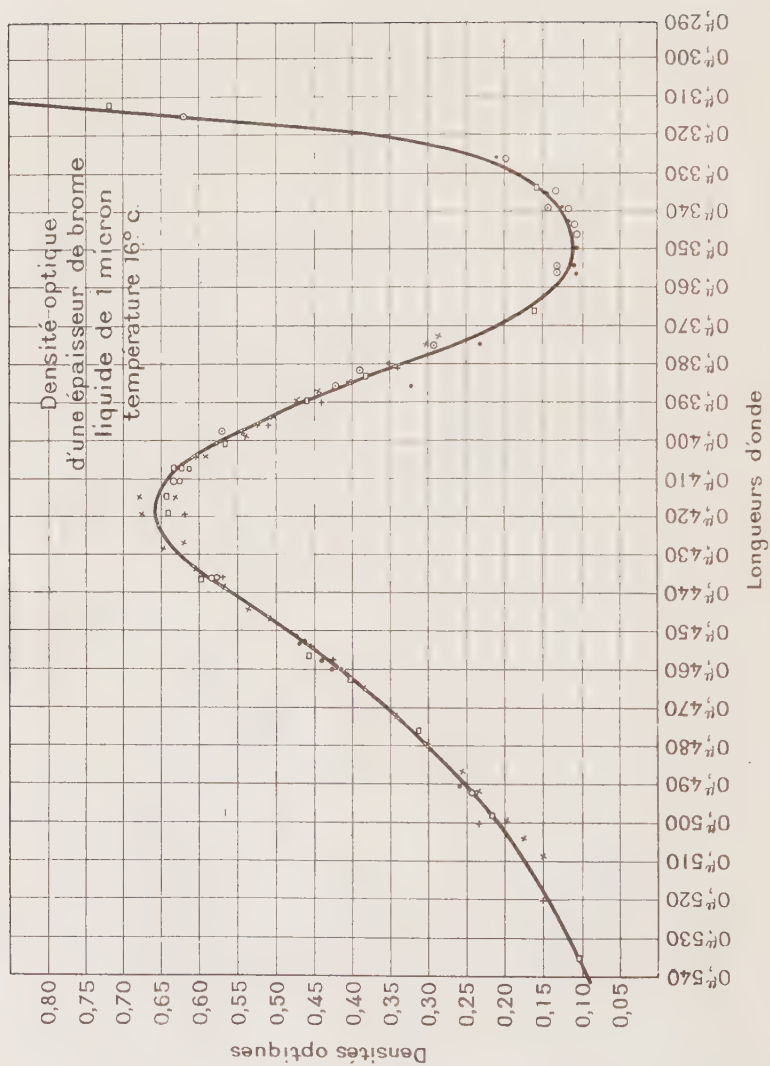


Fig. 5.

Il est intéressant de mentionner les résultats des mesures de Ribaud sur l'absorption de la vapeur de brome à la température de 16° C. sous la pression de 66 mm. Ces résultats figurent dans le tableau suivant :

Longueurs d'onde	ϵ	$\times 10^6$
$0\mu 356$	0,046	0,30
$0\ 3641$	0,0974	0,65
$0\ 3713$	0,168	1,15
$0\ 3838$	0,327	2,30
$0\ 3900$	0,426	3,05
$0\ 4009$	0,558	4,10
$0\ 407$	0,590	4,40
$0\ 421$	0,588	4,54
$0\ 433$	0,557	4,42
$0\ 449$	0,486	4,00
$0\ 487$	0,331	2,95
$0\ 510$	0,246	2,3
$0\ 526$	0,166	1,6
$0\ 546$	0,100	1
$0\ 572$	0,0525	0,55
$0\ 608$	0,0135	0,15

Le maximum du coefficient d'extinction s'élève à la valeur 0,596 pour la radiation $0\mu 413$. L'indice d'absorption maximum a pour valeur $4,54 \cdot 10^{-6}$ et correspond à la longueur d'onde $0\mu 421$.

J'ai cherché à m'assurer que le brome gazeux possède bien, dans l'ultra-violet lointain, un deuxième domaine d'absorption continue correspondant à la large bande ultra-violette du brome liquide. Une mesure de photométrie photographique à travers une couche de brome gazeux d'épaisseur 20 cm. m'a permis de vérifier qu'effectivement, à partir de la longueur d'onde $0\mu 24$, la vapeur de brome redevient absorbante pour les radiations de longueurs d'onde décroissantes:

La densité de vapeur du brome étant 5,56 et la masse spécifique du brome liquide 3,135 à la température de 16° C., il résulte du travail de Ribaud qu'un cylindre de brome gazeux

renfermant le même poids de substance absorbante qu'un cylindre de même section plein de brome liquide sous l'épaisseur 1 cm. présenterait un maximum de densité optique égal à 3160 pour la radiation $0\ \mu\ 413$. L'étude comparée des spectres d'absorption du brome à l'état liquide et à l'état gazeux indique donc que les maxima d'opacité correspondent sensiblement à la même longueur d'onde (la concordance est même rigoureuse en ce qui concerne les indices d'absorption maxima) mais ces valeurs maxima, rapportées à la même masse de brome traversée par les radiations, sont bien différentes, la densité optique du liquide étant 2,08 fois plus grande que celle de la vapeur.

Contrairement à ce que l'on constate généralement, le côté abrupt de la bande d'absorption est dirigé vers les petites longueurs d'onde aussi bien pour le brome liquide que pour la vapeur. Ce fait expérimental ne s'accorde pas avec la théorie électro-magnétique classique.

On a vu que le brome liquide est opaque dans tout l'ultra-violet lointain qui s'étend au delà de $0\ \mu\ 350$. Ce résultat paraît inconciliable avec la conclusion d'une étude de Martens (20). Cet auteur, calculant le maximum d'absorption du brome liquide d'après les mesures des indices de réfraction, trouve vers $0\ \mu\ 413$ une bande qu'il attribue à une certaine proportion d'iode que devait renfermer le brome commercial utilisé. La bande principale du brome, déduite, par Martens, de mesures sur les coefficients d'absorption de quelques solutions bromées, devrait avoir son maximum aux environs de $0\ \mu\ 305$. A moins de supposer que cette bande est largement échancrée, presque masquée par une troisième bande ultra-violette, on ne peut accepter cette conclusion que rendent d'ailleurs douteuses les mesures de dispersion du brome liquide effectuées par Fricke (41). Ces mesures, poursuivies jusqu'à la radiation $0\ \mu\ 3092$, ne font, en effet, apparaître aucune anomalie.

Königsberger et Kilching (60) mentionnent également que

le brome liquide ne doit posséder qu'une seule vibration propre donnant naissance à une seule bande principale dans l'ultra-violet. Cette bande, dont les auteurs calculent la largeur ainsi que la longueur d'onde $0\ \mu\ 266$ de la vibration propre, devrait avoir son maximum vers $0\ \mu\ 256$. Mes mesures ne s'accordent pas avec ce résultat. Les mêmes auteurs calculent également la largeur et la position de la bande violette et leurs déductions sont confirmées d'une manière assez satisfaisante par les mesures expérimentales. Pour ces auteurs, cette bande est très secondaire, négligeable devant la grande bande ultra-violette. Sur 60 molécules de brome, écrivent-ils, une seule intervient pour provoquer, par vibration, la bande d'absorption située à la frontière du violet.

CHAPITRE III

Coefficients d'absorption du brome liquide à diverses températures.

La cuve soudée au fondant Lagorce, étant remplie de brome, était placée de champ et presque complètement immergée dans un réservoir d'eau à faces transparentes. L'ouverture de la cuve émergeait à l'air libre. Un diaphragme, constitué par une feuille d'étain percée d'un trou de 20 mm², était fixé au Golaz sur la cuve et délimitait la plage capillaire traversée par le faisceau lumineux. On chauffait électriquement l'eau du réservoir préalablement refroidie par de la glace, de telle sorte que la température du bain variait entre 5° et 50° C. Les mesures, n'intéressant que la bande d'absorption située vers la fin du spectre visible, ont été obtenues au spectrophotomètre Hilger avec glazebrooks plus ou moins croisés comme réducteurs de lumière.

La cuve de brome étant en place, on procédait, sur chaque plaque, à diverses poses de même durée, avec glazebrooks parallèles, pour des températures croissantes entre 5° et 50°, puis pour des températures décroissantes entre 50° et 5°. L'opération était fort longue car, après chaque variation de température, il fallait attendre une vingtaine de minutes pour être bien sûr que la cuve absorbante fût en équilibre de température avec l'eau du réservoir. Il ne restait plus qu'à exécuter des poses de même durée avec glazebrooks

plus ou moins croisés, après avoir substitué, dans le réservoir d'eau, une simple lame de verre à la cuve de brome.

Dans l'intervalle de température utilisé, l'épaisseur de la double lame capillaire de brome à travers laquelle on mesurait l'absorption, pouvait être considérée comme constante : le coefficient moyen de dilatation du verre est en effet de l'ordre de 7×10^{-6} . Pour une variation de température de 50°C. , la variation relative d'épaisseur est de $50 \times 7 \times 10^{-6}$, inférieure à $\frac{1}{1000}$.

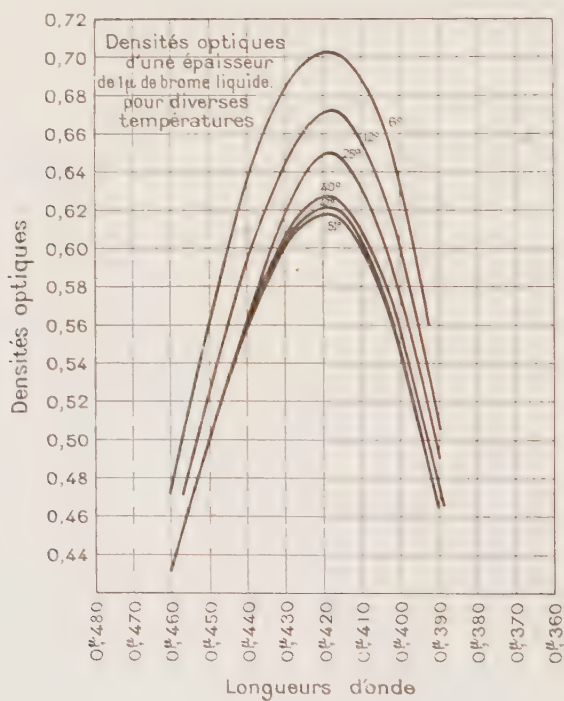
On a trouvé les valeurs suivantes pour la densité optique ε d'une épaisseur de brome liquide de 1 cm. à diverses températures.

Longueurs d'onde	temp. 60° $\varepsilon \cdot 10^{-4}$	temp. 120° $\varepsilon \cdot 10^{-4}$	temp. 250° $\varepsilon \cdot 10^{-4}$	temp. 400° $\varepsilon \cdot 10^{-4}$	temp. 470° $\varepsilon \cdot 10^{-4}$	temp. 510° $\varepsilon \cdot 10^{-4}$
0,390		0,505	0,490	0,470	0,464	0,46
0 395	0,584	0,554	0,535	0,515	»	»
0 400	0,633	0,600	0,574	0,555	0,55	0,545
0 405	0,669	0,633	0,605	0,585	»	»
0 410	0,690	0,655	0,630	0,610	0,603	0,602
0 415	0,701	0,670	0,647	0,624	0,619	0,615
0 420	0,702	0,671	0,650	0,626	0,619	0,616
0 425	0,696	0,661	0,637	0,620	0,615	0,615
0 430	0,684	0,643	0,615	0,605	0,605	0,605
0 435	0,663	0,622	0,592	0,585	»	»
0 440	0,634	0,595	0,563	0,560	0,563	»
0 445	0,600	0,562	0,535	0,536	»	»
0 450	0,563	0,525	0,504	0,504	»	»
0 455	0,521	0,486	0,469	»	»	»
0 460	0,478	»	0,434	0,433	»	»

Le graphique de la figure 6 traduit la diminution d'opacité que subit le brome liquide à mesure que sa température s'élève : la longueur d'onde du maximum d'absorption reste très sensiblement invariable. L'étude du graphique fait ressortir les valeurs suivantes pour le coefficient d'extinction maximum du brome liquide aux diverses températures.

températures θ	$\epsilon \cdot 10^{-3}$
0	0,707
10	0,681
20	0,664
30	0,656
40	0,646
50	0,639
60	0,633
70	0,626
80	0,621
90	0,617

Puisque la masse spécifique du brome diminue à mesure



que la température s'élève, la masse de matière absorbante traversée par le faisceau lumineux sous l'épaisseur invariable 1 cm. diminue, de sorte que, même dans l'hypothèse où

l'absorption moléculaire resterait invariable quelle que soit la température, on observerait une diminution de ε à température croissante. Il est intéressant de faire le départ entre ce phénomène, dû à la dilatation du brome et le changement d'absorption véritablement provoqué par la variation de température.

D'après Thorpe, la masse spécifique μ_θ du brome liquide à la température θ est liée à la masse spécifique μ_0 à la température zéro par la relation très approximative suivante :

$$\mu_\theta = \mu_0(1 - 106,22 \cdot 10^{-5} \theta).$$

Dans l'hypothèse où, quelle que soit la température, l'absorption ne dépendrait que de la masse de matière absorbante rencontrée par le faisceau lumineux, on devrait avoir, entre les coefficients d'extinction ε_θ et ε_0 la même relation qu'entre μ_θ et μ_0 , soit :

$$(1) \quad \varepsilon_\theta = \varepsilon_0(1 - 106,22 \cdot 10^{-5} \theta).$$

En comparant les valeurs ε déduites de la formule (1) et les valeurs ε déterminées par l'expérience on obtient, par différence, le terme correctif α qui représente l'influence spécifique de la température sur la densité optique

Températures θ	Valeurs $\varepsilon \times 10^{-4}$ déduites de (1)	Valeurs $\varepsilon \cdot 10^{-4}$ mesurées	Différence $\alpha \times 10^{-4}$
0 ⁰	0,73	0,73	0
5	0,726	0,707	— 0,019
10	0,722	0,681	— 0,041
15	0,718	0,664	— 0,054
20	0,715	0,656	— 0,059
25	0,710	0,646	— 0,064
30	0,706	0,639	— 0,067
35	0,703	0,633	— 0,070
40	0,698	0,626	— 0,072
45	0,695	0,621	— 0,074
50	0,690	0,617	— 0,073

α est une fonction de la température θ assez bien représentée par la formule à trois termes :

$$\alpha = -56.\theta + 1,6.\theta^2 - 1,6.10^{-2}\theta^3.$$

La relation véritable entre ε et la température θ n'est donc pas donnée par la formule (1) mais bien par

$$\varepsilon_{\theta} = \varepsilon_0(1 - 106,22.10^{-5}\theta) + \alpha$$

soit :

$$\varepsilon_{\theta} = \varepsilon_0[1 - 873.10^{-5}\theta + 21,9.10^{-5}\theta^2 - 2,19.10^{-6}\theta^3].$$

En gros, au point de vue exclusif de l'absorption, l'effet de la température est le même que si le coefficient de dilatation du brome liquide était près de 7 fois plus grand qu'il n'est en réalité.

CHAPITRE IV

Absorption des solutions de brome.

La plupart des solutions de brome ne se conservent pas. Leur spectre d'absorption varie avec le temps, quelquefois même d'une manière sensible entre le début et la fin d'une même mesure spectrophotométrique. C'est en particulier, ce qui se produit pour la solution dans l'alcool. Cette teinture de brome se décolore à vue d'œil. L'eau de brome, même conservée à l'obscurité, s'altère sensiblement au bout de quelques heures. Les solutions dans le chloroforme et le tétrachlorure de carbone sont de conservation plus prolongée. La solution dans le sulfure de carbone paraît inaltérable. L'altération des liqueurs devient plus active sous le rayonnement de la lampe en quartz à vapeur de mercure. Ce phénomène a compliqué les mesures dans l'ultra-violet. Les poses devaient être courtes et, à la fin de chaque pose, je rejetais la solution absorbante traversée par le faisceaux lumineux. La pose suivante était faite sur la solution neuve. J'ai toujours eu soin d'exécuter mes mesures sur des solutions fraîchement préparées et la solution mère, sur laquelle je faisais des prélèvements successifs, était conservée à l'obscurité pendant les mesures.

Je me suis assuré de la pureté des produits utilisés. Dans le visible, cette précaution n'était pas essentielle, l'absorption propre des divers solvants employés étant négligeable. Dans l'ultra-violet, quelques-uns des solvants ont une opacité sensible qu'il m'a paru intéressant de connaître. Leur spectre ultra-violet peut être parfois profondément modifié par la présence de traces d'impuretés. Liweing et Dewar (61), par exemple, ont indiqué que le tétrachlorure de carbone liquide

possède une bande d'absorption qui s'étend entre $0\mu 3045$ et $0\mu 3285$ avec un maximum aux environs de $0\mu 3179$. Effectivement, dans le spectre d'un tétrachlorure commercial, j'ai constaté la présence de cette bande. Mais, d'autre part, ce tétrachlorure fournissait la réaction au xanthate de cuivre caractéristique du sulfure de carbone. Ce tétrachlorure a été soumis à une distillation fractionnée. On a fait quatre parts du distillat. Ces quatre fractions successives, étudiées chimiquement, ont accusé une teneur en CS_2 qui allait en s'évanouissant. Corrélativement, une étude spectrophotométrique a montré la disparition progressive de la bande mentionnée par Liweing et Dewar. Cette dernière n'existait pas dans le spectre d'un CCl_4 chimiquement pur, Poulenc, dont je me suis servi, et on la faisait apparaître, comme je m'en suis assuré, en incorporant des traces de sulfure de carbone. On peut conclure que la bande attribuée au tétrachlorure de carbone par Liweing et Dewar n'est autre que la bande ultra-violettes du sulfure de carbone étudiée récemment par Bruhat et Pauthenier (13).

Les mesures spectrophotométriques ont été faites sur des solutions de concentrations diverses mais ne dépassant pas, en général, 0 g. 8 de brome par litre. Ce sont là des solutions très étendues pour lesquelles il y a lieu de penser que la loi de Beer est applicable.

Les résultats des mesures sont relatifs à des couches absorbantes telles, que le brome qu'elles contiennent, supposé réduit à l'état de brome liquide, occuperait une épaisseur de 1 μ . Accessoirement, j'ai mesuré l'absorption propre ultra-violettes du chloroforme et du tétrachlorure de carbone purs.

A. — Solution de brome dans l'eau. — Les mesures dans le visible ont intéressé des solutions à 0 g. 768 par litre et 0 g. 722 par litre. Dans l'ultra-violet, j'ai utilisé des solutions à 0 g. 654 par litre, et 0 g. 783 par litre. Voici les résultats pour une solution très fraîche :

Longueurs d'onde	Densités optiques de 1 μ de brome réduit
0,2345	0,56
0 245	0,31
0 2576	0,36
0 267	0,30
0 313	0,07
0 334	0,09
0 366	0,23
0 390	0,29
0 394	0,292
0 3975	0,293
0 4046	0,283
0 4077	0,275

Sur une solution vieille de 5 heures, j'ai trouvé les valeurs suivantes :

0,470	0,11
0 453	0,15
0 441	0,178
0 436	0,19
0 426	0,216
0 415,5	0,234
0 4077	0,26
0 401	0,27
0 3955	0,276
0 3885	0,272

Sur une solution vieille de 1 jour j'ai obtenu les résultats suivants :

0,313	0,07
0 334	0,09
0 354	0,14
0 370	0,21
0 379	0,23
0 398	0,24
0 4078	0,23
0 4109	0,228

Sur une solution vieille de 5 jours les mesures ont donné :

0,230	0,54
0 2345	0,41
0 245	0,24
0 258	0,30
0 267	0,257

Malgré l'altération rapide que subit l'eau de brome, on peut constater que la place des maxima d'absorption reste invariable. Un maximum se produit vers $0\mu 394$ et un autre vers $0\mu 258$.

B. — Solution de brome dans le chloroforme. — L'expérience m'a donné les chiffres suivants pour la densité optique d'une épaisseur de chloroforme pur de 1 cm.

Longueurs d'onde	Densités
$0\mu 238$	3,20
$0\ 240$	2,22
$0\ 250$	0,50
$0\ 260$	0,23
$0\ 270$	0,12
$0\ 280$	négligeable

Dans le visible, le spectre d'absorption du brome en solution dans le chloroforme, a été étudié sur une solution à 0 g. 616 de brome par litre. Dans l'ultra-violet, j'ai utilisé une solution à 0 g. 550 par litre, un peu plus ancienne que la première. Voici les densités optiques pour une épaisseur de 1 μ , de brome réduit :

Longueurs d'onde	Densités optiques de 1 μ de brome réduit
$0\mu 238$	0,68
$0\ 245$	1,1
$0\ 258$	4,2
$0\ 265$	5,6
$0\ 293$	2,8
$0\ 313$	1,45
$0\ 339$	0,55
$0\ 356$	0,30
$0\ 379$	0,30
$0\ 401$	0,32
$0\ 4046$	0,32
$0\ 4077$	0,32
$0\ 4215$	0,297
$0\ 436$	0,254
$0\ 453$	0,206
$0\ 470$	0,170
$0\ 4916$	0,130
$0\ 506$	0,10

On constate encore l'existence d'un maximum vers $0\ \mu\ 404$ et d'une forte bande ultra-violettes vers $0\ \mu\ 270$.

C. — Solution de brome dans le tétrachlorure de carbone.

— L'absorption ultra-violettes du tétrachlorure de carbone est considérable ainsi qu'il résulte du tableau suivant qui résume mes mesures.

Longueurs d'onde	Densités optiques d'une épaisseur de tétrachlo- rure de carbone de 1 mm.
$0\ \mu\ 237$	10
$0\ 240$	7,7
$0\ 248$	2,35
$0\ 2575$	1,12
$0\ 265$	0,65
$0\ 269$	0,48
$0\ 275$	0,40
$0\ 2925$	0,38
$0\ 3025$	0,35
$0\ 335$	0,25

Les mesures d'absorption du brome, en solution dans le tétrachlorure de carbone, ont été faites, dans le visible, sur une liqueur à $0\ g. 432$ par litre. Dans l'ultra-violet, je me suis servi d'une solution à $0\ g. 430$ par litre. L'absorption ultra-violettes de cette solutions étant considérable, j'ai utilisé des épaisseurs d'absorbant de quelques centièmes de millimètres. J'employais, pour cela, des disques de mica d'épaisseur très mince et connue dans lesquels je pratiquais une ouverture d'un centimètre de diamètre environ. Le disque était placé à plat, sur le fond en quartz de la cuve reposant sur la fente horizontale du spectrographe Fabry-Buisson. Sur le disque était posé un bloc de quartz épais à faces parallèles. La solution bromée étant versée dans la cuve, la partie absorbante utilisée était l'épaisseur de solution remplissant le creux ménagé dans le mica.

Voici les résultats des mesures :

Longueurs d'onde	Densités optiques d'une épaisseur de brome de 1 μ diluée dans le tétrachlorure de carbone	
	faible	
0 μ 240	1,9	
0 245	3,6	
0 250	2,7	
0 255	2,04	
0 260	1,60	
0 265	1,31	
0 270	0,87	
0 275	0,29	
0 280	0,224	
0 3885	0,256	
0 395	0,286	
0 405	0,296	
0 410	0,30	
0 415	0,297	
0 420	0,29	
0 425	0,266	
0 436	0,232	
0 450	0,174	
0 475	0,12	
0 500		

Deux bandes apparaissent avec maxima d'absorption pour les radiations 0 μ 415 et 0 μ 258.

D. — Solution de brome dans l'alcool éthylique. — Une telle teinture est excessivement altérable. Quelques heures suffisent pour que la solution, de couleur orangée, quand elle est fraîchement préparée, devienne complètement incolore. L'étude du spectre ne pouvant se faire que par portions successives, les fragments de la courbe d'absorption se raccordaient mal. Il a été possible de calculer, à partir des résultats expérimentaux, ce qu'auraient été les divers coefficients d'absorption, pour les diverses longueurs d'onde, si l'étude du spectre avait été entreprise, au même instant, dans toutes les régions.

Une première recherche, intéressant la fin violette du spectre, a été faite avec une solution à 1 g. 675 de brome pur dans la quantité d'alcool à 95° nécessaire pour obtenir un

litre de solution. La température était de 27°. Sur le même cliché, deux poses, avec interposition d'une épaisseur d'absorbant de 1 cm. 97, ont été exécutées à 20 minutes d'intervalle. Elles ont montré déjà une altération considérable de la liqueur alcoolique bromée. La première pose, faite immédiatement après la préparation de la solution indiquait les densités suivantes :

Longueurs d'onde .	02470	02460	02453	02447	02444	02439
Densités pour l'épaisseur 1 cm. 97 . . .	1,00	1,37	1,63	1,93	2,04	2,28
Densités pour 1 μ de brome réduit . .	0,095	0,13	0,154	0,183	0,193	0,216

La pose suivante, sur la solution vieille de 20 minutes, fournissait les densités inscrites ci-dessous :

Longueurs d'onde . .	02470	02460	02453	02447	02444	02439	02436	02433	02428
Densités pour l'épaisseur 1 cm. 97 . .	0,52	0,64	0,76	1,00	1,068	1,35	1,50	1,60	1,87
Densités pour 1 μ de brome réduit . .	0,049	0,061	0,072	0,095	0,101	0,128	0,142	0,151	0,177

L'étude de la partie ultra-violette a été poursuivie sur une solution à 0 g. 352 de brome pur pour un litre d'alcool à 95°. Trois clichés successifs ont été faits, le premier sur la solution fraîche, le dernier sur la solution vieille de 2 heures. Le premier cliché intéressant la région 4000-3000 Å. fournissait les densités suivantes pour 1 cm. d'épaisseur d'absorbant :

Longueurs d'onde .	02410	02390	02366	02334	02313
Densités pour 1 cm. de solution . . .	0,38	0,44	0,90	2,11	4
Densités pour 1 μ de brome réduit . .	0,338	0,391	0,80	1,87	3,55

Le dernier cliché, exécuté deux heures plus tard, intéressait une portion de spectre présentant avec la région précédente une partie commune. Voici les densités qu'il fournissait pour 1 cm. d'épaisseur d'absorbant :

Longueurs d'onde .	0,356	0,339	0,334	0,313	0,2927	0,275
Densités pour 1 cm. de solution . .	0,36	0,76	0,85	1,6	2,77	6,4
Densités pour 1 μ de brome réduit. .	0,32	0,676	0,756	1,42	2,46	5,69

On a tiré, de l'examen du cliché intermédiaire, les renseignements suivants sur l'absorption dans la région 2700-2300 angströms, pour une solution vieille d'environ une heure :

Longueurs d'onde	0,267	0,2576	0,2464	0,2375	0,2343	0,2302
Densités pour 1 cm. de solution . .	15,4	10,7	4,35	2,54	2,20	2,17
Densités pour 1 μ de brome réduit. .	13,5	9,60	3,71	1,94	1,55	1,47

Une bande d'absorption violette, avec maximum à peine détaché vers 0 μ 414, se trouve ainsi juxtaposée à une bande ultra-violette avec maximum vers 0 μ 264.

E. Solution de brome dans le sulfure de carbone. — Je n'ai procédé à l'étude du spectre d'absorption que dans la région visible et le début de l'ultra-violet. Le sulfure de carbone présente, en effet, dans l'ultra-violet, une bande propre très intense dont le maximum se place à la longueur d'onde 0,322. 1 mm. de sulfure de carbone possède la densité optique 542 pour cette longueur d'onde.

Voici les résultats relatifs à l'absorption d'une solution à 0 g. 750 de brome pour 1000 cm³ de solution, température 27°.

Longueurs d'onde	Densités optiques d'une épaisseur de brome de 1 μ diluée dans le sulfure de carbone
0 μ 3885	0,47
0 392	0,514
0 397	0,58
0 401	0,64
0 4046	0,687
0 4077	0,72
0 411	0,744
0 415	0,776
0 4175	0,785
0 4195	0,79
0 4215	0,79
0 426	0,78
0 430	0,76
0 436	0,725
0 441	0,674
0 447	0,62
0 453	0,564
0 459	0,514
0 470	0,44
0 476	0,40
0 4916	0,32
0 4976	0,288
0 506	0,24

La densité optique est maximum pour la radiation 0 μ 420.

Les graphiques suivants (fig. 7) (fig. 8) (fig. 9) illustrent les mesures quantitatives d'opacité sur le brome en solution. Il apparaît que le spectre d'absorption continu du brome, sous n'importe quel état physique, se compose de deux larges bandes inégales. Si l'on trace les courbes d'absorption en portant, en abscisses, les longueurs d'onde et, en ordonnées, les densités optiques pour une épaisseur de brome de 1 micron, on obtient les valeurs suivantes pour les grandeurs caractéristiques de chacune des deux bandes.

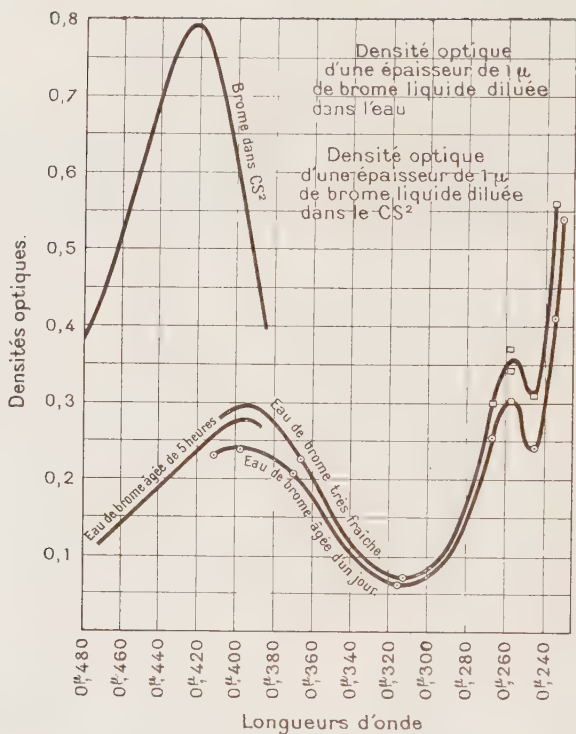


Fig. 7.

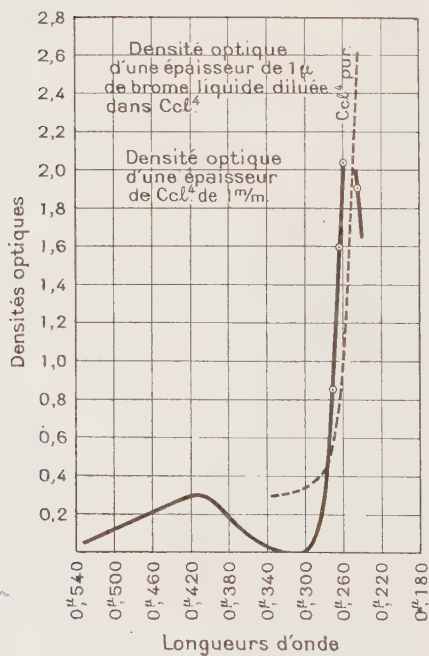


Fig. 8.

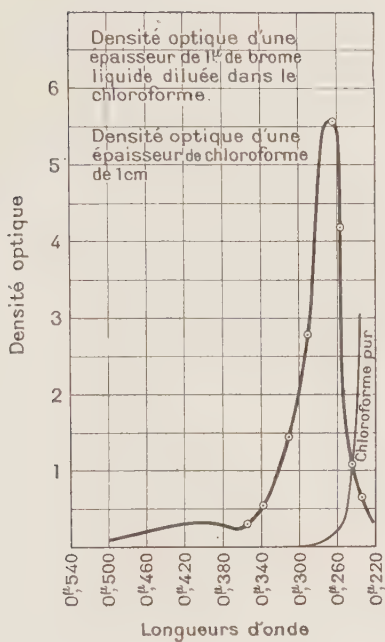


Fig. 9.

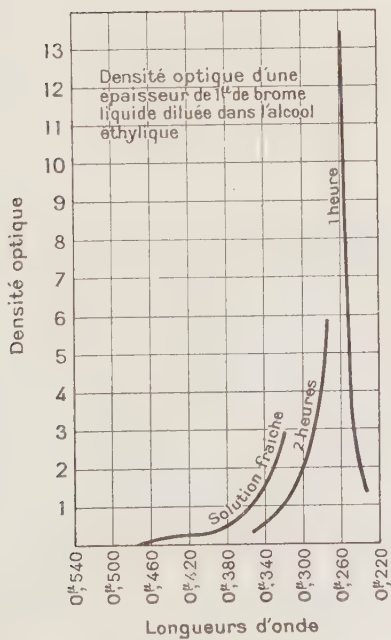


Fig. 10.

	Longueur d'onde du maximum d'absorption	Densité optique maximum	Largeur de la bande
Brome { bande violette . . . gazeux { bande ultra-violette	0 μ 413 ?	0,316 ?	0 μ 110 ?
Brome { bande violette . . . liquide { bande ultra-violette	0 417 ?	0,66 ?	0 100 ?
Brome { bande violette . . . + eau { bande ultra-violette	0 394 0 258	0,30 0,36	0 106 0 040
Brome { bande violette . . . + CCl ⁴ { bande ultra-violette	0 415 0 258	0,30 2,10	0 112 0 035
Brome { bande violette . . . + CHCl ³ { bande ultra-violette	0 404 0 270	0,32 5,6	0 110 0 035
Brome { bande violette . . . + alcool { bande ultra-violette	à peine accusé vers 0,414 0 264	0,30 13,5	? 0 035
Brome { bande violette . . . + CS ² { bande ultra-violette	0 420 ?	0,79 ?	0 093 ?

Les deux bandes ont des largeurs respectives sensiblement invariables : 0 μ 106 en moyenne pour la violette, 0 μ 036 pour la bande ultra-violette caractéristique des solutions.

Les variations de position ne sont pas excessives : la bande violette a toujours son maximum aux environs de 0 μ 414, la bande ultra-violette des solutions se place vers 0 μ 260.

Pour la grandeur du maximum d'absorption les écarts sont importants : à ne considérer que la première bande on pourrait conclure que le brome est gazéifié dans l'eau, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme et l'alcool. Il reste liquide dans le sulfure de carbone (il est intéressant de remarquer que c'est là la seule solution qui se conserve). Mais des variations considérables apparaissent dans la grandeur de l'absorption ultra-violette. Réserve faite pour la solution aqueuse, on constate que l'opacité maximum ultra-violette est d'autant plus intense que la bande propre du solvant se trouve éloignée de la bande caractéristique du brome.

CHAPITRE V

Absorption de l'iode solide.

J'ai pu obtenir des lames d'iode solide beaucoup plus minces que celles sur lesquelles Coblenz opérait.

Si l'on comprime de l'iode liquide entre deux lames de verre ou de quartz chauffées et si on laisse refroidir l'ensemble, en maintenant la pression, on constate ce qui suit :

1° Si la pression n'est pas considérable, la couche d'iode, assez épaisse, se fendille à l'instant de la solidification et, dans les crevasses ainsi produites, on observe la formation de lames d'iode très minces d'épaisseur régulière de l'ordre du micron ;

2° Si la pression est très forte, le phénomène ne se produit pas, mais on obtient une couche d'iode plus mince que la lame précédente. L'épaisseur, de l'ordre du demi-micron, est moins régulière. Cependant on peut arriver à obtenir ainsi des plages d'une trentaine de millimètres carrés, à faces très approximativement parallèles.

L'adhérence des faces de verre ou de quartz sur l'iode solidifié est énorme. Il faut fondre le métalloïde si l'on veut séparer les parois qui l'enserrent. De telles lames d'iode ne se conservent pas longtemps. Au bout d'une quinzaine de jours, des solutions de continuité apparaissent, grâce auxquelles, d'ailleurs, il est possible de mesurer l'épaisseur par les couleurs d'interférence en lumière naturelle réfléchie, en utilisant l'échelle des teintes à centre noir.

J'ai pu, sur de telles lames, d'épaisseur très faible et connue, étudier quantitativement le spectre d'absorption de l'iode solide dans la région visible et dans l'ultra-violet.

Une première série de recherches, intéressant le spectre visible, a été poursuivie sur une épaisseur de $0\mu 57$ comprise entre deux glaces. La lame était fortement pléochroïque et une étude approximative de ce pléochroïsme a été entreprise au spectrophotomètre Jobin-Yvon.

A. Etude sommaire du pléochroïsme. — Le montage expérimental est représenté, schématiquement par la figure 11.

L'iode étant supprimé, on place le nicol N dans une posi-

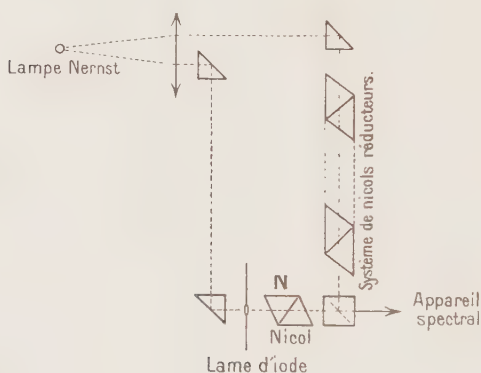


Fig. 11.

tion telle qu'il transmette le maximum de lumière à travers l'appareil dispersif. On interpose ensuite la lame d'iode et, tout en tournant cette lame, on observe à travers le spectrophotomètre, de façon à fixer l'azimut pour lequel l'iode présente le maximum d'absorption pour une certaine longueur d'onde. Si l'on tourne la lame absorbante de 90° à partir de cet azimut, on obtient, pour la même longueur d'onde, la position pour laquelle l'iode présente le minimum d'absorption. Il est ainsi possible de déterminer, pour les diverses longueurs d'onde, la densité d_1 de la lame d'iode, pour le faisceau le plus absorbé, et la densité d_2 , pour

le faisceau le moins absorbé. On calcule, à partir de ces valeurs, les densités analogues Δ_1 et Δ_2 qui seraient relatives à une épaisseur d'iode de 1μ . Voici les résultats (compte tenu de l'absorption que présentent les parois de verre qui enserrant l'iode).

Longueurs d'onde	Densités optiques d'une épaisseur d'iode de 1μ pour le faisceau polarisé le plus absorbé Δ_1	Densités optiques d'une épaisseur d'iode de 1μ pour le faisceau polarisé le moins absorbé Δ_2
0,675	0,43	0,33
0,640	0,56	0,37
0,633	0,63	0,385
0,605	1,12	0,456
0,58	1,92	0,64
0,56	2,70	0,92
0,538	3,63	1,40
0,52	»	1,84
0,500	»	2,38

Si l'on appelle I_0 l'intensité de la lumière naturelle qui frappe normalement une lame d'iode d'épaisseur 1μ , I_1 l'intensité du faisceau transmis le plus absorbé, I_2 l'intensité du faisceau transmis le moins absorbé, la définition de la densité optique permet d'écrire :

$$\Delta_1 = \log \frac{I_0}{2I_1},$$

$$\Delta_2 = \log \frac{I_0}{2I_2}.$$

La densité optique Δ de la lame d'iode d'épaisseur 1μ , pour la lumière naturelle, a pour expression :

$$\Delta = \log \frac{I_0}{I_1 + I_2},$$

de sorte que :

$$\Delta = \Delta_1 + \log 2 - \log (1 + 10^{\Delta_1 - \Delta_2})$$

et si Δ_1 est très grand par rapport à Δ_2

$$\Delta = \Delta_2 + \log 2.$$

Ceci permet de calculer la densité, en lumière naturelle, à partir des densités Δ_1 et Δ_2 caractérisant le pléochroïsme. On trouve :

Longueurs d'onde	Δ
0,675	0,38
0 640	0,46
0 633	0,48
0 605	0,64
0 580	0,90
0 560	1,20
0 538	1,70
0 520	2,10
0 500	2,68

Il reste entendu que les valeurs Δ_1 et Δ_2 mentionnées précédemment ne sont valables que pour une couche d'iode de 1μ ayant une orientation cristallographique identique à la lame qui a servi pour les observations expérimentales. La même couche d'iode d'épaisseur $0 \mu 57$, qui a fait l'objet des recherches précédentes au spectrophotomètre Jobin-Yvon, a été étudiée au photomètre sans écran absorbant Buisson Fabry (62). Ici encore, j'ai déterminé, en fonction de la longueur d'onde, les densités optiques pour le faisceau le plus absorbé et pour le faisceau le moins absorbé. La lumière transmise par l'iode traversait également un nicol, mais l'appareil ne comportant pas d'organe ayant, au point de vue de la polarisation, des directions privilégiées (tel le prisme du spectrographe Jobin-Yvon) on laissait la lame d'iode fixe et c'est le nicol que l'on faisait tourner de 90° pour passer du faisceau le plus absorbé au faisceau le moins absorbé. L'observation se faisait en lumière à peu près monochromatique en plaçant devant l'œil des écrans filtrants. Je disposais d'un jeu de 5 « Wratten monochromatic filters », qui permettaient de filtrer les cinq longueurs d'onde suivantes

0 μ 675, 0 μ 633, 0 μ 605, 0 μ 538, 0 μ 500. Les résultats suivants ont été obtenus :

Longueurs d'onde	Densités optiques d'une épaisseur d'iode de 1 μ pour le faisceau lumineux le plus absorbé : Δ_1	Densités optiques d'une épaisseur d'iode de 1 μ pour le faisceau lumineux le moins absorbé : Δ_2
0 μ 675	0,438	0,368
0 633	0,649	0,385
0 605	»	0,614
0 538	3,63	1,31
0 500	»	1,95

A partir des valeurs précédentes, il était possible de calculer, pour la lumière naturelle, la densité Δ d'une lame d'iode d'épaisseur 1 μ . En manière de contrôle, j'ai déterminé expérimentalement cette densité Δ , en supprimant le nicol mis en série avec la lame d'iode absorbante.

J'ai obtenu les résultats suivants :

Longueurs d'onde	Δ calculé	Δ observé
0 μ 675	0,40	0,39
0 633	0,51	0,52
0 605	»	0,62
0 538	1,80	1,70
0 500	2,50	2,68

Enfin toutes ces observations visuelles ont été confirmées, d'une manière satisfaisante, par une étude photographique sur plaques chroma V. R.

B. Absorption de l'iode solide en lumière naturelle. — La méthode de photométrie photographique avec spectrographe en quartz et réduction de la lumière par diaphragmes, a permis l'exploration du spectre d'absorption violet et ultra-violet de l'iode solide. J'ai fait usage d'une épaisseur d'iode de 0 μ 55 comprise entre deux lames de quartz. Les résultats

sont résumés dans le tableau suivant qui fournit la densité optique Δ d'une lame d'iode solide d'épaisseur 1 micron.

Longueurs d'onde	Δ	Longueurs d'onde	Δ
0,680	0,35	0,2967	5,65
0 577	1	0 2898	5,75
0 540	1,70	0 2805	5,85
0 492	2,70	0 2576	6,14
0 436	3,7	0 2536	6,13
0 4109	4,1	0 2480	5,63
0 390	4,4	0 2464	5,42
0 386	4,45	0 2446	5,18
0 375	4,6	0 2400	4,54
0 368	4,7	0 2378	4,22
0 361	4,8	0 2352	3,94
0 354	4,9	0 2345	3,87
0 334	5,2	0 2302	3,72
0 3025	5,6		

Ces résultats ne sont évidemment valables que pour une lame d'iode d'épaisseur 1 μ ayant la même orientation cristallographique que la lame utilisée dans les mesures et dis-

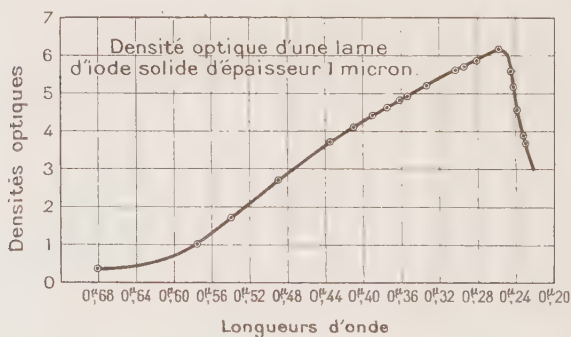


Fig. 12.

posée exactement comme celle-ci par rapport aux prismes dispersifs du spectrographe.

On peut conclure, en tout cas, que l'iode solide possède une bande d'absorption continue (fig. 12) dont le maximum de deu-

sité se place aux environs de la longueur d'onde $0\ \mu\ 255$ et dont la largeur est considérable, environ $0\ \mu\ 249$. Cette bande me paraît correspondre à la large région d'absorption sélective dont la présence a été signalée vers $0\ \mu\ 206$ dans la vapeur d'iode. Il semble bien que c'est cette bande, plus ou moins déplacée, il est vrai, mais toujours située dans l'ultra-violet, qui caractérise les solutions d'iode de la catégorie dite brune. L'étude quantitative des spectres d'absorption de ces solutions reste à faire dans l'ultra-violet. Quant aux solutions violettes étudiées quantitativement par Stöckl, elles présentent, plus ou moins déplacée, la bande $0\ \mu\ 506$ de l'iode gazeux. Faut-il voir, dans la première région opaque $7\ \mu\ 4$ de l'iode solide, l'analogue de cette première bande que présentent, dans le visible, la vapeur d'iode et les solutions violettes ?

C. Le pléochroïsme de l'hérapathite. — J'ai essayé de retrouver les propriétés absorbantes de l'iode, plus spécialement le pléochroïsme, dans une substance cristalline, l'hérapathite, obtenue, pour la première fois, par Hérapath, en faisant cristalliser une solution acétique de bisulfate de quinine additionnée de teinture d'iode. Cette substance, peu colorée, est un polariseur dichroïque bien supérieur à la tourmaline et son usage pourrait être intéressant en optique appliquée, comme l'a montré Bénard (63) ; mais il est difficile d'obtenir des cristaux larges, d'épaisseur et d'orientation cristallographique invariables. Un procédé de préparation nouveau a été récemment indiqué par Zimmern et Coutin (64).

M. Bénard a bien voulu me confier une lame d'hérapathite préparée par M. de la Baume Pluvinel et je disposais également de lamelles d'hérapathite obligeamment prêtées par M. Zimmern.

J'ai étudié l'absorption et le pléochroïsme de ces échantillons en procédant exactement suivant la technique décrite à

propos d'études analogues sur les lames d'iode solide. Les résultats obtenus n'ont qu'une valeur de comparaison car je ne connaissais pas les épaisseurs des lames d'héraphite. Les tableaux suivants résument les mesures et donnent, pour les diverses longueurs d'onde, les densités optiques des échantillons d'héraphite. Pour permettre les comparaisons, j'inscris dans la dernière colonne, les densités optiques correspondantes d'une épaisseur d'iode de 1 micron.

Longueurs d'onde	Densités optiques pour le faisceau polarisé le plus absorbé		
	Hérapathite de la Baume	Hérapathite Zimmern Coutin	Lame d'iode d'épaisseur 1 μ
0,700	0,62	0,56	»
0 680	0,81	0,60	0,43
0 660	1,14	0,64	0,46
0 640	1,66	0,72	0,55
0 620	2,18	0,81	0,80
0 600	2,43	0,93	1,28
0 580		1,08	1,94
0 560		1,25	2,72
0 540		1,44	3,56
0 520		1,63	»
0 500		1,83	»
0 480		2,02	»

Longueurs d'onde	Densités optiques pour le faisceau polarisé le moins absorbé		
	Hérapathite de la Baume	Hérapathite Zimmern Coutin	Lame d'iode d'épaisseur 1 μ
0,700	0,13	»	»
0 680	0,13	0,38	0,33
0 660	0,135	0,38	0,34
0 640	0,135	0,38	0,37
0 620	0,14	0,39	0,41
0 600	0,15	0,395	0,49
0 580	0,155	0,405	0,64
0 560	0,155	0,415	0,93
0 540	0,16	0,43	1,35
0 520	0,17	0,44	1,84
0 500	0,20	0,46	2,37
0 480	0,23	»	»

Longueurs d'onde	Densités optiques pour la lumière naturelle		
	Hérapathite de la Baume	Hérapathite Zimmern Coutin	Lame d'iode d'épaisseur 1 μ
0,700	0,33	0,37	»
0 680	0,38	0,40	0,37
0 660	0,41	0,43	0,39
0 640	0,43	0,46	0,45
0 620	0,44	0,49	0,55
0 600	0,45	0,53	0,70
0 580	0,45	0,57	0,90
0 560	0,45	0,61	1,20
0 540	0,46	0,65	1,63
0 520	0,47	0,69	2,10
0 500	0,50	0,73	2,67
0 480	0,53	»	»

En lumière naturelle, les trois lames ont à peu près la même opacité pour les radiations voisines de $0\ \mu\ 650$. C'est l'héraphathite de la Baume Pluvinel qui présente le pléo-

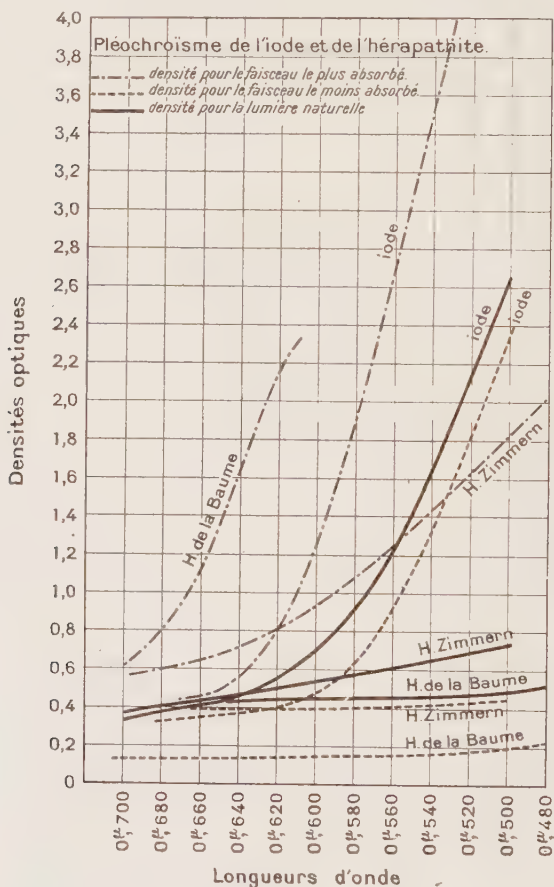


Fig. 13.

chroïsme le plus accentué. Le sel de quinine y modifie profondément le spectre d'absorption de l'iode pur. Cette héraphathite est, pour la lumière naturelle, un absorbant pratique-

ment neutre sur le large intervalle spectral $0\ \mu\ 540$ - $0\ \mu\ 640$. La lame d'iode a une teinte plus rouge. L'échantillon Zimmermann Coutin paraît être un mélange d'héraphite et d'iode.

Les résultats des mesures sont traduits par les graphiques ci-contre (fig. 13) obtenus en portant en abscisses les longueurs d'onde et en ordonnées les densités [pour une épaisseur de 1 micron en ce qui concerne l'iode].

QUATRIÈME PARTIE

APPLICATION DES RÉSULTATS PRÉCÉDENTS AU CONTRÔLE DES THÉORIES DE L'ABSORPTION

CHAPITRE PREMIER

Les théories de l'absorption. — Toutes les théories de l'absorption de la lumière (anciennes théories élastiques, théorie électro-magnétique d'Helmholtz et Drude, théories électroniques de Lorentz et Planck) ne servent qu'à justifier, dans un langage différent, l'existence d'un système de deux groupes d'équations différentielles dont la forme est toujours la même : l'un, dérivé des équations de Maxwell, caractérise la propagation de l'onde lumineuse, l'autre représente l'oscillation d'une particule matérielle qui résonne sous l'influence de l'onde.

Il paraît vain de discuter la valeur des considérations analytiques qui justifient les équations mais il est utile de préciser expérimentalement, dans chaque cas particulier, la valeur des constantes qui figurent dans ces équations. Cela doit permettre, selon les vues de Planck, d'apercevoir les lacunes des théories et d'indiquer la manière dont ces théories doivent être généralisées.

Adoptons le langage électronique :

L'absorption et la dispersion des ondes électro-magnétiques sont produites par des électrons de charge e unités électrostatiques et de masse M grammes. Admettons que chaque centimètre cube de substance renferme N électrons absorbants de même nature.

Lorsqu'une onde électro-magnétique pénètre dans le milieu, le champ électrique de l'onde agit sur chaque électron et le déplace.

Soit x le déplacement d'un électron compté, à partir de sa position d'équilibre, sur un axe OX. Nous devons admettre que ce déplacement fait naître une force proportionnelle à x qui agit sur la particule chargée et tend à la ramener à sa position d'équilibre. Sous l'action de cette force unique, l'électron prendrait, dans la molécule qui le supporte, un mouvement oscillatoire simple non amorti de période T_m . C'est la période propre de l'électron vibrant.

Mais cette force, ainsi que la force électrique de l'onde, ne sont pas les seules qui s'exercent. La polarisation des molécules voisines de l'électron déplacé ajoute un champ électrique supplémentaire. On admet, enfin, que l'électron est le siège d'une force de frottement proportionnelle à sa vitesse, de la forme $-mr \frac{dx}{dt}$; r s'appelle le coefficient d'amortissement.

L'existence de la bande d'absorption est directement liée à ce terme. Si r est nul, il n'y a pas de bande. Les diverses théories donnent, de r , des explications différentes (frottement interne, chocs moléculaires, rayonnement secondaire diffusé dans le milieu) mais aucune d'entre elles ne précise d'une manière bien satisfaisante l'origine de cet amortissement. Quoi qu'il en soit, l'équation du mouvement de l'électron se déduit aisément des hypothèses précédentes.

En outre, la propagation de l'onde électro-magnétique dans le milieu, obéit aux équations bien connues de Maxwell, compte tenu du fait qu'à la force électrique de Maxwell s'ajoute une force électrique fonction du déplacement x . Il en résulte que l'onde est amortie; son amplitude diminue, à mesure qu'elle progresse dans le milieu. Mais l'amplitude du déplacement x des divers électrons successivement rencontrés diminue de la même manière, un même décrement caracté-

risant cet amortissement commun. Celui-ci est considérable lorsque la période de l'onde excitatrice est voisine de la période propre de l'électron. L'absorption est alors maximum.

En définitive, tous les phénomènes d'absorption et de dispersion dans un milieu isolant, isotrope, immobile, sont fonction de trois constantes caractéristiques.

1° Le nombre N d'électrons absorbants par centimètre cube.

2° La période propre T_m de l'électron absorbant.

3° Le coefficient d'amortissement r .

Un calcul classique permet d'exprimer l'indice d'absorption χ et l'indice de réfraction n en fonction de ces trois constantes. On trouve :

$$2n\chi = \frac{gg'\lambda^3}{(a\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g'^2\lambda^2} \quad (1)$$

$$n^2 - \chi^2 - 1 = \frac{g\lambda^2(a\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(a\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g'^2\lambda^2} \quad (2)$$

a est un terme positif, variable avec les diverses théories, mais toujours très voisin de l'unité ($a = 1$ dans la théorie d'Helmholtz, $a = 1 - \frac{g}{3}$ dans la théorie de Lorentz).

Quant aux trois grandeurs auxiliaires g , g' , λ_m , elles s'expriment de la manière suivante, en fonction des trois constantes caractéristiques :

1° $\lambda_m = VT_m$ en appelant V la vitesse de la lumière dans le vide. λ_m représente donc la longueur d'onde du mouvement propre de l'électron absorbant. On vérifie que λ_m , toujours voisin de la longueur d'onde λ_m correspondant au maximum d'absorption, coïncide avec cette longueur d'onde lorsque la bande est étroite (on peut alors confondre n'importe quelle longueur d'onde avec λ_m).

$2^0 g' = \frac{r\lambda_m^2}{2\pi V}$. Cette valeur du coefficient g' est précisément égale à ce que nous avons appelé la largeur de la bande d'absorption lorsque celle-ci est étroite.

$3^0 g = \frac{Ne^2\lambda_m^2}{\pi m V^2}$. Pour une bande de largeur moyenne le produit $(n\chi)$ prend sa valeur maximum $(n\chi)_M$ pour la longueur d'onde λ_M approximativement égale à λ_m . On vérifie aisément que :

$$g = \frac{2g'(n\chi)_M}{\lambda_M}.$$

Le numérateur de ce rapport représente grossièrement la surface de la bande.

La signification physique des trois constantes λ_m , g' et g apparaît donc immédiatement sur la courbe d'absorption. En gros :

λ_m est la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption.

g' est la largeur.

g est le rapport entre la surface de la bande et la longueur d'onde du maximum.

Il convient de remarquer que la formule (1) représente une bande isolée provoquée par une seule nature d'électrons absorbants. On peut admettre qu'une courbe d'absorption composée de plusieurs régions doit être représentée par une somme de termes analogues au précédent, et si les bandes élémentaires sont nettement séparées, les diverses périodes propres sont sans influence réciproque.

CHAPITRE II

Calcul des constantes λ_m , g , g' . — Il est possible de rechercher la valeur de ces constantes en utilisant exclusivement les résultats des mesures d'absorption. Il faut alors expliciter la fonction $\chi = f(\lambda)$ et comparer cette courbe théorique à la courbe expérimentale. Le procédé est laborieux. Könisberger et Kilching (60) en fournissent un exemple élégant applicable aux bandes intenses et larges.

Le calcul est plus simple et ses conclusions peut-être plus certaines, si l'on utilise, lorsque c'est possible, comme pour le brome par exemple, à la fois la courbe expérimentale d'absorption et celle de dispersion. Cela revient à connaître expérimentalement la courbe (1) dont la longueur d'onde λ_m relative au maximum $(n\chi)_m$ vérifie la relation :

$$3\lambda_m^4 - 2a\lambda_m^2\lambda_m^2 + g'^2\lambda_m^2 - a^2\lambda_m^4 = 0,$$

de sorte que :

$$\lambda_m^2 = \frac{a\lambda_m^2}{3} \left[1 + 2\sqrt{1 - \frac{3g'^2}{4a^2\lambda_m^2}} \right].$$

Mais il convient de remarquer que le terme $\varepsilon = \frac{3g'^2}{4a^2\lambda_m^2}$ est toujours assez petit pour qu'on puisse négliger son carré devant l'unité.

Avec cette approximation :

$$\lambda_m^2 = a\lambda_m^2 \left(1 - \frac{g'^2}{4a^2\lambda_m^2} \right).$$

Si l'on calcule la valeur du maximum $(n\chi)_M$ obtenu pour $\lambda = \lambda_M$ on vérifie aisément que :

$$\frac{g}{g'} = 2 \frac{(n\chi)_M}{\lambda_M}.$$

Enfin l'expression (1), si l'on tient compte des deux égalités précédentes, peut être écrite sous la forme suivante :

$$g'^2 = \frac{a^2(\lambda^2 - \lambda_M^2)^2}{\lambda^2 \left[\frac{\lambda_M^2}{2\lambda^2} + \frac{\lambda}{\lambda_M} \frac{(n\chi)_M}{(n\chi)} - \frac{3}{2} \right]}.$$

Si l'on pose $a = 1$, ce qui est conforme à la théorie d'Helmholtz, les trois relations précédentes permettent le calcul des trois constantes. Si l'on veut appliquer la théorie de Lorentz, on procède par approximations successives. Avec la valeur g précédemment obtenue, on écrit $a = 1 - \frac{g}{3}$ et un nouveau calcul permet de préciser les constantes.

Si les théories interprétaient rigoureusement les faits, le calcul indiqué, appliqué à n'importe quelle valeur de λ et de $(n\chi)$, devrait toujours fournir la même valeur numérique, pour une constante donnée. Il est loin d'en être ainsi.

A) Valeurs des constantes relatives à la bande d'absorption violette du brome. — Pour la bande violette du brome liquide, le maximum du produit $(n\chi)$ s'élève à la valeur 0,086 pour la longueur d'onde $\lambda_M = 0 \mu 421$. On déduit :

$$\lambda_m = 0 \mu 417 \qquad \frac{g}{g'} = 4095.$$

Quant aux valeurs de g' , elles varient presque du simple au triple, selon la longueur d'onde pour laquelle le calcul est effectué. J'inscris les valeurs de g' dans un tableau.

Il est intéressant de procéder à un calcul analogue pour le

brome gazeux en utilisant les résultats de Ribaud. L'indice de réfraction n est sensiblement égal à 1. Le maximum de χ s'élève à la valeur $4,54 \cdot 10^{-6}$ pour $\lambda_m = 0 \mu 421$.

On déduit :

$$\lambda_m = 0 \mu 417,$$

$$\frac{g}{g'} = 0,2157.$$

Le tableau suivant contient les valeurs de g' relatives à la bande commune au brome liquide et au brome gazeux.

Longueurs d'onde	$g' \cdot 10^{+5}$ pour le brome liquide	$g' \cdot 10^{+5}$ pour le brome gazeux
0 μ 356		0,40
0 3713		0,66
0 382	0,85	
0 384		0,81
0 390	0,90	1,32
0 400	0,94	
0 408	0,96	
0 411	1,02	
0 417	1,30	
0 420	2,2	
0 425	1,04	
0 436	0,91	
0 440	0,94	
0 460	1,01	
0 482	1,01	
0 487		1,52
0 490	1,02	
0 500	0,98	
0 510		1,46
0 520	0,94	
0 526		1,23
0 540	0,85	
0 546		1,02
0 572		0,83

Les variations de g' le long de la bande d'absorption, déjà observées par Ribaud, présentent la même allure pour les deux états du brome.

La largeur g' relative à la vapeur est en général supérieure à celle du liquide. En adoptant les valeurs de g' relatives aux régions moyennes de la bande, on obtient :

Pour le brome liquide :

$$g' = 10^{-5},$$

Pour le brome gazeux (Valeur Ribaud) :

$$g' = 1,14 \cdot 10^{-5},$$

B. Valeur des constantes relatives à la bande d'absorption ultra-violette du brome liquide. — Je n'ai déterminé expérimentalement qu'une portion de la large bande ultra-violette du brome liquide. Il est possible, en s'aidant de la portion de courbe de dispersion qui lui correspond, de trouver une valeur théorique approximative des constantes g , g' , λ_m correspondant à cette large bande ultra-violette.

Considérons, par exemple, les couples de valeurs suivants pour les indices de réfraction et d'absorption :

Pour $\lambda_1 = 0 \mu 309$	$n_1 = 1,851$ (Fricke)	$\chi_1 = 0,053$
Pour $\lambda_2 = 0 \mu 328$	$n_2 = 1,797$ (Fricke)	$\chi_2 = 0,012$

Le carré de χ est négligeable devant n^2 . D'autre part, loin du maximum d'absorption, le terme $g'^2 \lambda^2$ est négligeable devant $(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2$. Les formules (1) et (2) d'absorption et de dispersion peuvent être simplifiées et l'on peut écrire très approximativement :

$$2n_1\chi_1 = \frac{gg'\lambda_1^3}{(\lambda_1^2 - \lambda_m^2)^2} \qquad 2n_2\chi_2 = \frac{gg'\lambda_2^3}{(\lambda_2^2 - \lambda_m^2)^2}$$

$$n_1^2 - 1 = \frac{g\lambda_1^2}{\lambda_1^2 - \lambda_m^2} \qquad n_2^2 - 1 = \frac{g\lambda_2^2}{\lambda_2^2 - \lambda_m^2}.$$

A partir des relations précédentes, il est facile de calculer les valeurs numériques de g , g' et λ_m . On trouve :

$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda_m = 0 \mu 290 \\ g = 0,035 \\ g' = 0,15 \cdot 10^{-5}. \end{array} \right.$$

Ce ne sont évidemment là que des valeurs approchées. Elles indiquent, cependant, que vers la longueur d'onde $0 \mu 290$ se place une région d'absorption 7 fois moins large que la bande violette, le coefficient g ayant la même valeur pour les deux bandes. On conclut que l'indice d'absorption maximum dans l'ultra-violet doit être près de 5 fois plus grand que l'indice maximum dans la région violette. L'étude des solutions de brome a précisément montré l'existence d'une bande ultra-violette étroite et à grand indice maximum. Königsberger et Kilching (60) avaient déjà publié des valeurs théoriques de λ_m , g , g' pour les deux bandes violette et ultra-violette du brome liquide. Ils ne disposaient, pour leurs calculs, que de la courbe de dispersion recherchée par Martens et Fricke. Leurs résultats sont incertains. Ils obtiennent pour la région violette :

$$\lambda_m = 0 \mu 412 \quad g = 0,1195$$

tandis que expérimentalement :

$$\lambda_m = 0 \mu 417 \quad g = 0,04$$

Pour la bande ultra-violette ils trouvent :

$$\lambda_m = 0 \mu 266 \quad g = 0,408.$$

CHAPITRE III

Calcul du nombre d'électrons absorbants.

Supposons que chaque molécule renferme p électrons absorbants; il y a donc, par cm^3 du corps absorbant, $\frac{N}{p}$ molécules. Si l'on représente par M la molécule-gramme du corps de masse spécifique d et par m_{H} la masse d'une molécule d'hydrogène :

$$d = \frac{N}{p} \cdot M \frac{m_{\text{H}}}{2},$$

de sorte que :

$$f = \frac{p \lambda_m^2}{\pi V^2} \cdot \frac{e}{\frac{m_{\text{H}}}{2}} \cdot \frac{e}{m_{\text{H}}} \cdot \frac{d}{M}.$$

on sait que $\frac{e}{\frac{m_{\text{H}}}{2}}$ vaut $96\,600 \times 3 \times 10^9$ U. E. S. et V vaut 3×10^{10} . On déduit :

$$p \frac{e}{m \cdot 3 \times 10^{10}} = \frac{\pi g M}{\lambda_m^2 \cdot d \cdot 9660},$$

soit encore, en appelant E la charge d'un électron en unités électro-magnétiques :

$$p \frac{E}{m} = \frac{\pi g M}{\lambda_m^2 \cdot d \cdot 9660},$$

d'où le tableau de valeurs numériques suivantes :

	λm	g	g'	$p \frac{E}{m}$
Brome liquide (bande violette)	0,417	$4\ 095 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$0,038 \cdot 10^7$
Brome liquide (bande ultra-violette)	0,290	$3\ 500 \cdot 10^{-5}$	$0,15 \cdot 10^{-5}$	$0,069 \cdot 10^7$
Brome gazeux (bande violette)	0,417	$0,246 \cdot 10^{-5}$	$1,14 \cdot 10^{-5}$	$0,012 \cdot 10^7$

Pour l'état liquide, comme pour l'état gazeux, la valeur $p \frac{E}{m}$ diffère sensiblement de la valeur $1,77 \times 10^7$ qui caractérise le rapport $\frac{E}{m}$ pour un électron. On peut interpréter ce résultat en admettant que, dans le brome liquide, les électrons provoquant la bande violette existent dans la proportion de un électron pour 45 molécules tandis, qu'on rencontre un électron absorbant l'ultra-violet pour 25 molécules. Pour la vapeur, Ribaud a montré qu'il existe un seul électron absorbant pour 150 molécules de brome gazeux sous la pression 66 mm. de mercure. Il serait intéressant d'étudier ce que devient cette proportion d'électrons absorbants lorsque la pression, et par conséquent la masse spécifique du gaz varient. Démontrer que $p \frac{E}{m}$ reste constant, pour une bande invariable en largeur et position, revient à vérifier expérimentalement que les indices d'absorption maxima sont proportionnels aux masses spécifiques. Ribaud constate qu'il en est bien ainsi pour la vapeur de brome aux faibles densités, mais Vogt et Königsberger (9) ont observé qu'aux fortes densités ce n'est plus vrai. Des mesures quantitatives ont précisé ce résultat sur la bande $0\ \mu\ 506$ de l'iode à l'état gazeux. Vogt et Königsberger ont vérifié que l'expression $p \frac{E}{m}$ vaut $0,03 \times 10^7$ pour la vapeur de densité 3×10^{-5} et $0,01 \times 10^7$.

pour le gaz de densité 29×10^{-5} . La fraction p des molécules renfermant un électron absorbant est donc $\frac{1}{50}$ pour la vapeur d'iode diluée et $\frac{1}{150}$ pour la vapeur plus dense.

Pour l'iode à l'état solide, il est possible, à partir des éléments de la courbe d'absorption que j'ai déterminés, de calculer une valeur approchée de l'expression $p \frac{E}{m}$. Si, en effet, on explicite χ à partir des formules générales de dispersion et d'absorption (1) et (2) et si l'on se fixe, *a priori*, une valeur

numérique du rapport $\frac{\lambda_m}{\sqrt{1 - \frac{g}{3}}}$, on peut, par une méthode

d'approximations successives dont le principe a été indiqué par Königsberger et Kilching (60) déterminer la valeur de la constante g . Ce calcul, il est vrai, ne conduit pas toujours à des résultats corrects, ainsi que je m'en suis assuré en l'appliquant à la bande violette du brome liquide. Cela tient à l'incertitude avec laquelle on se fixe la valeur du rapport

$\frac{\lambda_m}{\sqrt{1 - \frac{g}{3}}}$ dont la connaissance préalable est nécessaire

pour entreprendre le calcul; mais la courbe $\chi = f(\lambda)$ relative à l'iode solide présente un assez large méplat au maximum et il en résulte qu'une valeur même très incertaine du rapport indiqué conduit toujours, sensiblement, à la même valeur de la constante g . On trouve en gros :

$$g = 0,18.$$

Cette valeur, associée aux grandeurs $\lambda_m = 0 \mu 340$ $M = 254$ relatives à l'iode solide, permet le calcul numérique de l'expression $p \frac{E}{m}$. On trouve $0,26 \times 10^7$. On en conclut $p = \frac{1}{7}$. Sept molécules d'iode solide renferment un électron absorbant l'ultra-violet.

CONCLUSION

Les recherches photométriques qui faisaient l'objet principal du présent travail m'ont tout d'abord amené à déterminer les spectres d'absorption de certaines solutions salines colorées pouvant servir d'étalons photométriques. J'ai étudié les solutions de sulfate de cuivre, chlorure de cuivre, acétate de cuivre, sulfate de cobalt, chlorure de cobalt, mélange de sulfate de cuivre et de chlorure de cobalt, sulfate de nickel, chlorure de nickel, chromate de potassium. J'ai contrôlé, pendant près de 4 ans, l'état de conservation de ces diverses liqueurs et je me suis assuré que leurs spectres d'absorption sont pratiquement invariables. En outre, j'ai mesuré, par photométrie photographique, l'opacité violette et ultra-violette de solutions diluées de chromate de potassium sous des concentrations diverses.

J'ai entrepris la recherche de l'absorption violette et ultra-violette du brome liquide en faisant varier la température entre 5° et le point d'ébullition du brome sous la pression normale. Une étude comparée du spectre du brome sous les deux états liquide et gazeux est ainsi rendue possible. Elle montre que, sous les deux états, le brome possède une bande violette commune dont l'indice d'absorption maximum se place à la longueur d'onde $0\ \mu\ 421$. Mais la densité optique maximum, rapportée à la même masse de brome traversée par la lumière, est deux fois plus grande pour le liquide que pour le gaz. L'absorption moléculaire ne se conserve pas. Ce résultat, contraire aux conclusions de Königsberger et Küpferer (16) ne s'accorde pas davantage avec certaines observations de Dreisch (29) d'après lesquelles, aux faibles lon-

gueurs d'onde, l'opacité moléculaire d'un gaz est supérieure à celle du même corps liquéfié.

Je me suis assuré que l'absorption du brome gazeux, complètement négligeable entre $0\ \mu\ 340$ et $0\ \mu\ 250$ ne commence à devenir sensible que pour les longueurs d'onde inférieures à $0\ \mu\ 250$.

Quant au brome liquide, il absorbe l'ultra-violet s'étendant au delà de $0\ \mu\ 350$, vers les petites longueurs d'onde. J'ai pu mesurer la portion de cette bande comprise entre $0\ \mu\ 350$ et $0\ \mu\ 298$. Dans tout le domaine ultra-violet que mes appareils permettaient d'explorer, c'est-à-dire jusqu'à la limite $0\ \mu\ 250$, je n'ai pas retrouvé de région de transparence, dans le spectre du brome liquide. Ce résultat expérimental est en désaccord avec les conclusions — il est vrai approximatives — que fournit l'application des théories électro-magnétiques.

Ce n'est pas là, la seule divergence constatée entre la théorie et l'expérience. Mes mesures, en effet, confirment, pour le brome liquide, ce que Ribaud a observé sur la vapeur : l'amortissement g' est variable selon la région de la bande pour laquelle il est calculé.

Enfin, tandis que le côté abrupt des bandes d'absorption est dirigé vers les grandes longueurs d'onde selon la théorie, il est curieux d'observer que les bandes des halogènes présentent la disposition contraire.

L'effet de la température sur l'opacité du brome liquide est le même que si le coefficient de dilatation était 7 fois plus grand qu'il n'est en réalité.

J'ai déterminé l'absorption des solutions diluées de brome dans l'eau, le chloroforme, le tétrachloroforme de carbone le sulfure de carbone, l'alcool éthylique. Outre la bande violette du métalloïde, plus ou moins déplacée et atténuée, (presque évanouie dans la solution alcoolique) j'ai mesuré une bande ultra-violette étroite mais très intense, dont le maximum de densité optique se place aux environs de la longueur d'onde $0\ \mu\ 260$. Contrairement à ce que l'on observe sur les solutions

d'iode, on ne vérifie pas, sur les liqueurs bromées, que le déplacement des bandes vers les grandes longueurs d'onde varie dans le même sens que l'indice d'absorption maximum.

Accessoirement, j'ai mesuré l'opacité ultra-violette du chloroforme et du tétrachlorure de carbone et j'ai montré que la bande attribuée à ce dernier corps par Liweing et Dewar était due à la présence d'une trace de sulfure de carbone dans le tétrachlorure étudié.

La recherche des propriétés absorbantes de l'iode solide se trouve compliquée par des phénomènes de pléochroïsme dont j'ai fait une étude sommaire qu'il a été possible de répéter sur cette sorte de solution solide d'iode appelée l'héraphathite.

J'ai pu mesurer, dans le spectre de l'iode solide, une bande étendue dont le maximum de densité se place à la longueur d'onde $0\ \mu\ 255$. Cette bande me paraît correspondre au large domaine d'absorption continue signalé, dans la vapeur d'iode, vers la région spectrale $0\ \mu\ 206$.

Marseille, le 14 mai 1927.

PAUL BOVIS

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. BUNSEN et ROSCOÉ, *Photometrische untersuchungen. 4. Abh. Pogg. Ann.*, 101, pp. 235-263, 1857.
2. HALBAN et SIEDENTOPF, *Zeitsch. f. Phys. Chem.*, 100, 1922, 208.
3. IMES, *Astrophys. Journ.*, 50, 251, 1919.
4. SLEATOR, *Astrophys. Journ.*, 48, 124, 1918.
5. SCHIERKOLK, *Zeitsch. f. Phys.*, 29, 277, 1924.
6. COOLEY, *Physical Rev.*, 21, 376, 1923.
7. MEYER et BRONCK, *Physical Rev.*, 21, 712, 1923.
8. HOLTSMARK, *Phys. Zs.*, 20, 88, 1919.
9. VOGT et KÖNIGSBERGER, *Zeitsch. f. Phys.*, 13, 14, 1923.
10. KILCHING, *Zeitsch. F. Wissensch. photog*, 15, 293, 1916.
11. RIBAUD, *Thèse Paris*, Gauthier-Villars, 1919, et *Annales de Physique*, t. 12, 1919.
12. BECQUEREL, *Recueil de constantes et radium*, t. IV, 1907, p. 339.
13. BRUHAT et PAUTHENIER, *Journal de physique et radium*, t. VI, 1925, p. 36.
14. FABRY et BUISSON, *C. R.*, t. 156, 1913, p. 783.
15. V. HENRI, *Etudes de photochimie*, Gauthier-Villars, 1919.
16. KÖNIGSBERGER et KÜPFERER, *Annalen d. phys.*, 4^e série, t. 37, 1912.
17. LANDSBERG et PREDWODITCHEFF, *Zeitsch. f. Phys.*, 31, 1925, p. 544.
18. KLINGSTEDT, *C. R.*, t. 176, 1923, p. 248.
19. LARDY, *Journal de chimie-physique*, 21, 281 et 353, 1924.
20. MARTENS, *Verhandlungen der deutschen physikalischen Gesellschaft*, 1902, p. 138.
21. STAUDINGER, *Les cétones*, Stuttgart, 1912.
22. RIBAUD, *C. R.*, t. 171, 1920, pp. 1134-1136.
23. V. HENRI, *C. R.*, t. 156, 1913, 1919.
24. CABANNES. *Thèse*, Masson et Cie, 1921, p. 97.
25. HALBAN et EBERT, *Zeitsch. f. Phys. Chem.*, 112, 1924, 321.
26. STÖCKL, *Inaugural Dissertation*, München, 1900.
27. V. HENRI, *Journal de phys. et radium*, juin 1922.
28. COBLENTZ, *Physical Review*, 16, 1903, 1, pp. 35-50 et 72-93.
29. DREISCH, *Zeitsch. f. Phys.*, 30, 1924, pp. 200-216.
30. HERTZ, *Wied. Ann.*, 31, 1887, p. 983.

31. LÉNARD, *Annalen d. Phys.*, 1, 1890, p. 486.
32. QUINT, Diplôme d'études sup. des sciences physiques, Paris, 1924.
33. BURMEISTER, *Verhandl. d. Phys. Gesellschaft*, 15, 1913, pp. 589-612.
34. CIECHOMSKI, *Inaugural Dissertation*, Freiburg, 1910.
35. OLDENBERG, *Zeitsch. f. Phys.*, 29, 1924, p. 328.
36. EWANS, *Astrophys. Journal*, 32, 1910.
37. CAMICHEL, *C. R.*, t. 117, 1893, p. 307.
38. FÜRCHTBAUER WAIBEL HOLM, *Zeitsch. f. Phys.*, 29, 1924, p. 367.
39. PERCY WAENTIG, *Zeitsch. f. Phys. Chem.*, 68, 1909.
40. RIVIÈRE, *C. R.*, t. 131, 1900, p. 671.
41. FRICKE, *Annalen d. Phys.*, 4^e série, 16, 1905.
42. COTTON, *Association française pour l'avancement des sciences*, 1902.
43. FABRY et BUISSON, *Journal de Physique*, t. III, 1913, p. 196.
44. BOUASSE, *Cours de Physique*.
45. FABRY et BUISSON, *Revue d'optique théorique et instrumentale*, 3, 1924, 1-27.
46. DUCLAUX et JEANTET, *Journal de Phys.*, t. 2, 1921, et *Revue d'optique*, n° 9, septembre 1923.
47. BUISSON et FABRY, *C. R.*, févr. 1913 et *Journal de Physique*, févr. 1919.
49. YVON, *Revue d'optique*, décembre 1922.
49. GRÜNBAUM, *Annalen d. Phys.*, 4^e série, 12, 1903.
50. EWAN, *Phil. Mag.* (5), 33, 1892.
51. MÜLLER, *Annalen d. Phys.*, 4^e série, 12, 1903.
52. MOORE, *Zeitsch. f. Phys. Chem.*, 55, 1906.
53. HOUSTON, *Proc. Roy. Soc. Edimburg*, 32, 46, 1912.
54. FABRY, *C. R.*, t. 137, 1903, p. 743.
55. IVES et KINGSBURG, *Phys. Rev.*, 6, 321, 1915.
56. TIAN, *Journal de chimie physique*, t. 19, n° 3, 1921.
57. MÜLLER, *Annalen d. Phys.*, 4^e série, 21, 1906.
58. LORD RAYLEIGH, *Phys. Zeitsch.*, 4, p. 494, 1903.
59. KÖNIGSBERGER, *Phys. Zeitsch.*, 4, 1903.
60. KÖNIGSBERGER et KILCHING, *Annalen d. Phys.*, 28, p. 889, 1909.
61. LIWEING et DEWAR, *Chemical News*, 1883.
62. BUISSON et FABRY, *Revue d'optique*, 1, 1922, p. 1.
63. BÉNARD, *Bulletin de la direction des recherches et inventions*, n° 4, févr. 1920.
64. ZIMMERN et COUTIN, *C. R.*, t. 182, 1926, p. 1214.
65. BOCK, *Zeitsch. f. Phys.*, 31, 534, 1925.
66. W. MEIER, *Annalen d. Phys.*, 31, 1017, 1910.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.	1

Première partie.

*Etat général de nos connaissances expérimentales
sur les larges régions d'absorption continue.*

CHAPITRE PREMIER. — <i>Les définitions</i>	4
A. Grandeurs caractérisant l'absorption	4
B. Courbe d'absorption. Définition de la largeur	6
C. Production et caractère distinctif des larges bandes d'absorption continue.	6
CHAPITRE II. — <i>Les trois éléments caractéristiques d'une bande : position, largeur, intensité.</i>	11
A. Données expérimentales sur la répartition des larges bandes continues	11
B. Données expérimentales sur la largeur des bandes continues	12
C. Données expérimentales sur l'intensité maximum de l'absorption continue	13
CHAPITRE III. — <i>Comment se modifient les larges bandes d'absorption continue d'une même substance</i>	15
A. Influence de la température	15
B. Influence du solvant.	16
C. Influence de l'état physique	18
CHAPITRE IV. — <i>L'absorption continue de la lumière par les halogènes.</i>	22
A. Chlore gazeux.	22
B. Chlore liquide	22
C. Brome gazeux.	23

	Pages
D. Brome liquide	24
E. Brome en solution	24
F. Iode gazeux	24
G. Iode liquide	25
H. Iode solide	25
I. Iode en solution	26
J. Conclusion	27

Deuxième partie.

Technique adoptée pour les mesures d'absorption.

CHAPITRE PREMIER. — <i>Les méthodes d'observation</i>	29
Photométrie photographique	29
CHAPITRE II. — <i>Dispositif expérimental</i>	33
A. Sources de lumière	33
B. Dispositifs de réduction	34
C. Spectrographes	35
CHAPITRE III. — <i>Préparation des cuves absorbantes et mesure de leur épaisseur</i>	38
A. Cuves destinées à la mesure de l'absorption du brome à froid	38
B. Cuves destinées à la mesure de l'absorption du brome chaud	40
CHAPITRE IV. — <i>Précision des mesures photométriques</i>	41

Troisième partie.

Résultats des mesures d'absorption continue.

CHAPITRE PREMIER. — <i>Recherches sur quelques solutions pouvant servir d'étalons photométriques.</i>	49
A. Absorption d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre décimale	50
B. Absorption d'une solution aqueuse de chlorure de cuivre décimale	53
C. Absorption d'une solution aqueuse d'acétate de cuivre 1/5 normale	53
D. Absorption d'une solution aqueuse de sulfate de cobalt décimale	55
E. Absorption d'une solution aqueuse de chlorure de cobalt décimale	56

	Pages
F. Absorption d'un mélange à volumes égaux de sulfate de cuivre décimal et de chlorure de cobalt décimal	57
G. Absorption d'une solution aqueuse de sulfate de nickel décimal	58
H. Absorption d'une solution aqueuse de chlorure de nickel décimal	58
I. Absorption des solutions aqueuses de chromate de potassium	59
CHAPITRE II. — <i>Mesures sur l'absorption du brome liquide à la température ordinaire</i>	67
A. Corrections dues aux réflexions de la lumière sur les faces des cuves	68
CHAPITRE III. — <i>Coefficients d'absorption du brome liquide à diverses températures</i>	76
CHAPITRE IV. — <i>Absorption des solutions de brome</i>	81
A. Solution de brome dans l'eau	82
B. Solution de brome dans le chloroforme	84
C. Solution de brome dans le tétrachlorure de carbone	85
D. Solution de brome dans l'alcool éthylique	86
E. Solution de brome dans le sulfure de carbone	88
CHAPITRE V. — <i>Absorption de l'iode solide</i>	93
A. Etude sommaire du pléochroïsme	94
B. Absorption de l'iode solide en lumière naturelle	97
C. Le pléochroïsme de l'héraphite	99

Quatrième partie.

Application des résultats précédents au contrôle des théories de l'absorption.

CHAPITRE PREMIER. — <i>Les théories de l'absorption</i>	104
CHAPITRE II. — <i>Calcul des constantes</i>	108
A. Valeurs des constantes relatives à la bande d'absorption violette du brome	109
B. Valeurs des constantes relatives à la bande d'absorption ultra-violette du brome liquide	111
CHAPITRE III. — <i>Calcul du nombre d'électrons absorbants</i>	113
CONCLUSION	117

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Etude du gisement de potasse
de la Sebkha El Melah (Tunisie)

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 19 Octobre 1927.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

